

Am 9. September starb nach längerer Krankheit der
beidigte Handelschemiker

Herr Dr. Th. Rosenthal in Merseburg.

Die Redaktion wird ihrem eifrigen und gewissenhaften
Mitarbeiter ein ehrendes Gedächtnis bewahren.

Die Redaktion des Chem. Zentralblattes
M. Pflücke. E. Behrle.

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

James F. Couch, *Die Entwicklung der chemischen Terminologie*. VI. *Hydroxyd*. (V. vgl. Amer. Journ. Pharm. 95. 227; C. 1923. IV. 129.) Die Bezeichnungen Hydrat u. Hydroxyd waren ursprünglich synonym u. wurden besonders für bas. Hydroxyde angewendet. Säuren wurden nicht als Oxyde angesehen, u. die Chemie der Alkohole, Phenole u. KW-stoffe war noch nicht so entwickelt, daß diese Verbb. eingeschlossen werden konnten. Jetzt werden Hydroxyde wohl allgemein nicht als Wasserverbb. betrachtet, sondern diese werden als Hydrate bezeichnet. Das Kennzeichnende eines Hydroxyds ist der Gehalt an Hydroxyl; dementsprechend versteht man unter Hydroxyd eine Substanz, welche eine Hydroxylgruppe enthält. (Amer. Journ. Pharm. 95. 533—54.) DIETZE.

N. Bohr, *Über den Bau der Atome*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 9. 1; C. 1923. I. 625.) Vf. entwickelt das allgemeine Bild der Atome nach RUTHERFORD, wonach diese aus einem die überwiegende M. enthaltenden räumlich wenig ausgedehnten Kern und einer Elektronenhülle bestehen. Das period. System wird in der Darst. von JULIUS THOMSEN unter Angabe der Kernladungszahlen angegeben. Die gewöhnlichen mechan. Gesetze geben auch, nachdem man nach RUTHERFORD das Atom als Planetensystem formuliert hat, noch keine Begründung für die Stabilität der Atome. Eine Erklärungsmöglichkeit hierfür wird erst durch die Quantentheorie gewonnen. Vf. setzt im Anschluß daran seine Quantentheorie des Atombaus mit ihrer einfachsten Anwendung auf das H-Spektrum auseinander. Bei diesem tritt auch in einfachster Form das Korrespondenzprinzip auf. Die Verwandtschafts-

beziehungen zwischen den Elementen geben Gelegenheit zur Unterscheidung der period. Eigenschaften, die von der Struktur der äußeren Hülle des Atoms herrühren, u. der nicht period., die Funktionen der Kernladungszahl sind. Die Benutzung der Quantentheorie zur Erklärung der Absorption u. Anregung von Spektrallinien wird geschildert. Die Quantentheorie mehrfach period. Systeme findet ihre Anwendung in der Feinstruktur der H-Linien. Der Starkeffekt wird mittels des Korrespondenzprinzips behandelt. Es wird eine Übersicht über die Elektronengruppen im Normalzustand der Atome der Elemente gegeben, wie sie aus dem Korrespondenzprinzip abgeleitet werden kann. Eine besondere Rolle spielen dabei die seltenen Erden, deren chem. Gleichartigkeit daraus folgt, daß bei Erhöhung der Kernladungszahl weitere Elektronen in das Innere der Elektronenhüllen, nicht in deren Oberfläche treten, die für den chem. Charakter verantwortlich zu machen ist. Die Röntgenspektren spiegeln die Verhältnisse in den inneren Teilen der Elektronenhülle wieder. (Naturwissenschaften 11. 606—24. Kopenhagen.) BYK.

Walther Gerlach, *Bohrsches und Weißsches Magnetron*. Auf der Theorie PAULIS (Physikal. Ztschr. 21. 615; C. 1921. I. 704) fußend, findet Vf., daß ein Mol. mit 1 bzw. 2,3,4,5 Bohrschen Magnetonen 1,73 bzw. 2,74, 3,75, 4,75, 5,75 scheinbare Bohrsche Magnetone (5600 CGS) besitzt, u. da das Weißsche Magnetron (1124 CGS) 4,98 mal kleiner ist, 8,6 bzw. 13,7, 18,7, 23,7, 28,7 Weißsche Magnetone aufweist. Aus den von CABRERA (Journ. de Physique et le Radium 3. 443; C. 1923. III. 338) gesammelten Messungen sieht man, daß die am häufigsten vorkommenden Magnetonzahlen 9, 14, 19, 24 u. 29 sind, also identisch mit den nach der Quantentheorie zu erwartenden. (Physikal. Ztschr. 24. 275—77. Frankfurt a. M., Phys. Inst.) BIKERMAN.

A. Pontremoli, *Über das Rutherford'sche Neutron*. Unter Neutron versteht RUTHERFORD neutrale Teilchen von Kerngröße, die leicht durch die Materie hindurchgehen müßten u. schwer nachweisbar sein sollten, weil si merkliche elektr. Felder nur in sehr kleinen Entfernungen vom Zentrum erzeugen. Vf. beschäftigt sich insbesondere mit einem Neutron, das aus einem H-Kern u. einem Elektron besteht. Da nach BOHR die engst mögliche Bahn des Elektrons bereits ein Kreis vom Radius der Größenordnung 10^{-8} ist, so bleibt als mögliche Konst. des Neutrons nur die einer unmittelbaren Berührung des Elektrons mit einem Punkte des Kerns. Aus dem Relativitätsprinzip wird als Bildungsenergie eines solchen Neutrons $1,31 \cdot 10^{-8}$ Erg. pro Grammatom berechnet. Es wäre hiernach weniger stabil als ein He-Kern. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 277—80.) BYK.

Walter Hückel, *Über vermeintliche Beziehungen zwischen Atomkonstanten und Valenzzahl der Atome*. Nach Berechnungen, die GERVAISE LE BAS sowie TRAUBE ausgeführt haben, sollen die Quotienten zwischen den Atomkonstanten einer Reihe physikal. Eigenschaften (Verbrennungswärme, Molekularvol., Mol.-Refr. u. molekulare Kohäsion) u. der Gesamtzahl der Valenzen nahezu konstant sein. Vf. führt aus, daß aus der strengen Konstanz der Funktion $Q = \text{Molekulare additive Eigenschaft/Valenzsumme}$ folgen würde, daß sich die Atomkonstanten wie die Valenzzahlen verhalten, daß man aber aus der annähernden Konstanz gar nichts, auch kein Annäherungsgesetz, schließen darf. Jene Beziehungen existieren somit in Wirklichkeit nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 262—68. München, Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BÖTTGER.

A. Rius y Miró, *Die Einreihung der Radikale in das periodische System*. Vf. unterscheidet zwei Gruppen von Radikalen. Mit Elementen vergleichbare z. B. —NH₂, CN —, Elementarradikale u. solche, bei denen ein solcher Vergleich nicht möglich ist, z. B. —OH, NH₂. Vf. beschäftigt sich nur mit den Elementarradikalen. Die Ordnungszahl eines Radikals ergibt sich aus der Summe der Ordnungszahlen der Elemente, aus denen es besteht, vermindert um das Doppelte der Zahl

der Valenzen, die bei seinem Aufbau beteiligt waren. Es folgen sodann eine Reihe von Beispielen, mit denen Vf. die aufgestellte Theorie begründet. (Helv. chim. Acta 6. 186—91; Anales soc. espanola Fis. Quim 20. 496—500. Basel u. Zaragoza.) SCHME.

G. Bakker, *Theorie der Capillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf*. Zusammenfassung früherer Arbeiten des Vfs., betreffend die Gleichgewichtskriterien einer Fl.; das Gesetz von PASCAL u. die Capillarschicht; die Potentialfunktion der Attraktionskräfte; den mittleren Druck in der Längsrichtung der Capillarschicht u. die theoret. Isotherme; die Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von der Krümmung; den Radius der kleinsten Dampfbläschen u. Flüssigkeitströpfchen; die Gleichheit der thermodynam. Potentiale von fl. u. dampfförmigen Phase u. von der Capillarschicht zwischen denselben; die Dicke der Capillarschicht u. die Unstimmigkeit ihrer Größe mit der Theorie DE HEENS. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 10—45.) BIKERMAN.

Jakob J. Bikerman, *Elektrostatistische Theorie anomaler Flüssigkeiten*. Wenn man die Mol.-Geww. der Alkohole normal annimmt, so lassen die Abweichungen derselben von den Regeln EÖTVÖS u. VAN DER WAALS schließen, daß ihre Oberflächenspannung u. ihr Dampfdruck anomal klein sind. Die beiden Anomalien können, als Folgen der Existenz einer elektr. Doppelschicht auf den Oberflächen der Alkohole aufgefaßt werden; die auf Grund diesbezüglichen Formeln:

$$\gamma = \gamma' + 2\pi\delta\sigma^2 \text{ u. } \frac{RT}{V_0} \cdot \ln \frac{p_1}{p_0} = q - \frac{\beta}{2} \cdot q^2$$

(γ die Oberflächenspannung des Alkohols, wenn er keine elektr. Doppelschicht gebildet hätte, γ' — dieselbe bei der elektr. Dichte σ u. der Schichtdicke δ , V_0 das molare Vol. der Fl. unter dem Drucke 0, p_1 u. p_0 die Dampfdrucke bei den Drucken (auf die Fl.) q bezw. 0, β der Kompressibilitätskoeffizient, $q = 2\pi\sigma^2$) ausgerechneten Doppelschichten haben die Dicken von molekularer Größenordnung u. die Potentialsprünge, die mit den elektrosmot. ermittelten Potentialdifferenzen übereinstimmen. Es wird hingewiesen auf den Zusammenhang der Anomalien mit der Fähigkeit zur elektrosmot. Bewegung u. mit dem Dipolbau der Moll. u. auf die Rolle der Dipolverteilung bei der Erzeugung der Doppelschichten. Auch die Unregelmäßigkeiten der Troutonschen Konstante erklärt die Theorie. Die anomalen Viscositäten u. krit. Koeffizienten sollen durch einen anomal großen inneren Druck hervorgerufen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 55—73. Charlottenburg) BIK.

C. van der Hoeven, *Über Adsorptionsverdrängung. Ein Beitrag zur praktischen Anwendung der Adsorptionslehre*. (Ledertechn. Rdsch. 15. 91—92. — C. 1923. I. 274.) LAUFFMANN.

P. Ehrenfest, *Das Gleichgewicht zwischen räumlichen Phasen und zweidimensionalen Phasen, die als einmolekulare Adsorptionsschichten capillaraktiver Stoffe auftreten*. Nimmt man an, daß man es bei einmolekularen Lagen, z. B. von Fettsäuren auf der Oberfläche von W., mit dem Auftreten einer zweidimensionalen Phase, die fest, fl. oder gasförmig sein kann, zu tun hat, so ergeben sich eigenartige Typen von Mehrphasengleichgewichten. Ist die zweidimensionale Phase dampfförmig, so sollen die capillarakt. Moll. in Brownscher Bewegung sein. Zwischen den Fettsäuremoll. der zweidimensionalen Oberfläche u. den dreidimensionalen Gebieten soll ein Austausch stattfinden. Unter folgenden Voraussetzungen wird der Typus wesentlich vereinfacht: Die Fettsäure sei wenig, aber doch merkbar in W. l., aber gehe nicht in den Raum des Wasserdampfes über. Ferner existiere die fl. Einmolekularschicht nicht, u. die Menge der capillarakt. Substanz sei so klein, daß keine dreidimensionale Phase auftritt. Abgesehen von dem Gleichgewicht W.-Wasserdampf werden die Bedingungen für die Koexistenz der 3 Phasen, (I.) Fettsäurelsg. in W., (II.) zweidimensionaler Dampf, (III.) zweidimensionale, feste Ein-

molekülschicht, aufgestellt. M_1, M_2, M_3 seien die Massen der 3 Phasen, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ die Volumina resp. Oberflächen pro Masseneinheit, $\psi_1(\omega_1, T), \psi_2(\omega_2, T), \psi_3(\omega_3, T)$ die freie Energie pro Masseneinheit. Die Temp. werde konstant gehalten, $V = \text{Vol.}$ $\Omega = \text{Oberfläche des W.}$ seien gegeben. Dann besteht Gleichgewicht, wenn die Bedingungen

$$(I.) \quad M_1 \psi_1 + M_2 \psi_2 + M_3 \psi_3 = \text{Minimum}, \quad (II.) \quad M_1 + M_2 + M_3 = M,$$

$$(IIIa) \quad M_1 \omega_1 = V, \quad (IIIb) \quad M_2 \omega_2 + M_3 \omega_3 = \Omega$$

erfüllt sind. Durch Best. des Minimums erhält man Differentialgleichungen zwischen den ψ u. ω , die mit den übrigen Relationen die gesuchten Größen $M_1, M_2, M_3, \omega_1, \omega_2, \omega_3$ berechnen lassen. Aus den bestehenden Beziehungen lassen sich folgende charakterist. Eigenschaften herleiten: Die Drucke der zweidimensionalen Phasen π_2, π_3 sind einander gleich, ohne in Beziehung zu p_1 , dem osmot. Druck der 1. Phase, zu stehen. Für die thermodynam. Potentiale gilt $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3$. Ist M sehr klein, so wird auf Ω nur die Dampfphase bestehen. Läßt man M kontinuierlich wachsen, bis bei $M = M_a$ das Erscheinen der festen Phase beginnt, so wird bei einer außerordentlich kleinen Vermehrung über M_a hinaus die ganze Oberfläche von der festen Schicht bedeckt werden. Die letzte Bemerkung könnte für kolloidchem. Gleichgewichte von Bedeutung sein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 784—86. Leiden.)

JOSEPHY.

Victor Fischer, *Eine Differentialform der Zustandsgleichung bei hohem Druck.*

Vf leitet eine Gleichung ab, $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = T f(p) = v - b$, mit deren Hilfe es möglich ist, den spezif. Rauminhalt eines Stoffes im Gebiet unendlich kleiner Temp. angenähert zu bestimmen. Diese Gleichung ist zwar durch die Amagatschen Versuchsreihen (vgl. AMAGAT, Ann. Chim. et Phys. 29. 99 [1893]) bestätigt, doch sind ausgedehntere Versuchsreihen nötig, um den Umfang ihrer Geltung zu erkennen. (Ann. der Physik [4] 69. 315—24. 1922.)

K. WOLF.

E. Wertheimer, *Über die chemischen Konstanten der Sättigungsgleichungen.*

In der charakterist. Funktion, die für ein ideales Gas die Form:

$$\Phi = C_p \cdot \log \text{nat } T - R \cdot \log \text{nat } p + a - b/T$$

annimmt, treten die beiden Konstanten a u. b auf, von denen die erste mit der Nernstschen chem. Konstanten i durch die Gleichung $a = R \cdot i$ verbunden ist, während die Energiekonstante b die als unveränderlich gedachte innere Energie der ruhenden Molekeln bezeichnet, die bereits im absol. Nullpunkt vorhanden ist. Die beiden Konstanten spielen in den Sättigungsgleichungen eine wichtige Rolle; ihre Unters. bildet den Gegenstand der Abhandlung. Die theoret. Konstante a ist der Grenzwert, dem sich i asymptot. nähert, wenn die Druckeinheit kleiner u. kleiner genommen wird u. infolgedessen das Temperaturintegral der spezif. Wärme der festen Substanz verschwindet. Bei der Unters. der Energiekonstante b wird eine isolierte gesätt. dampfförmige Phase betrachtet u. die Gleichung $L = \varphi(b, v)$ angesetzt, in der L die translatorische Bewegungsenergie bezeichnet. Für b wird entsprechend der Bohrschen Theorie die intramolekulare Rotationsenergie der Molekeln $W = \frac{1}{2} \cdot h \nu = -b$ eingeführt, u. es wird gezeigt, daß bei einem gesätt. Dampf ein Gleichgewichtszustand zwischen W u. L bestehen muß. Dann ergeben sich die bekannten Erscheinungen der spontanen Kondensation u. der Verdampfung. Am Schluß erörtert Vf. kurz die Temperaturabhängigkeit der Größe W . (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 203—32.)

BÖTTGER.

W. Herz und Eberhard Neukirch, *Zur Kenntnis kritischer Größen.* Zur Best. der krit. D.D. u. Temp. wurde die Regel vom geraden Durchmesser, u. zwar in der Ausführungsform von CENTNERSZWER (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 199; C. 1904. II. 807) zugrunde gelegt. Die Kurven aus den zugehörigen Werten der

Temp. u. D.D. werden in vollem Umfange konstruiert u. nicht nach dem Vorschlage von NERNST in ihrem oberen Teil durch eine abschneidende gerade Linie ersetzt. Es wurde gefunden: für *Chlf.* vom Kp. 61,1–61,2 krit. Temp. (T_k) = $262,5 \pm 0,2^\circ$, krit. D. (D_k) = 0,496, für *Diäthylamin* vom Kp. 55,4–55,6°, $T_k = 223,8 \pm 0,2^\circ$, $D_k = 0,243$, für *Triäthylamin* vom Kp. 88,8–89,0°, $T_k = 262,2 \pm 0,2^\circ$, $D_k = 0,257$; *Aceton* vom Kp. 56,0–56,1°, $T_k = 235,6 \pm 0,2^\circ$, $D_k = 0,252$; *Methylsulfid* vom Kp. 37,3–37,5°, $T_k = 229,0 \pm 0,2^\circ$, $D_k = 0,301$; *Äthylbromid* vom Kp. 88,4°, $T_k = 230,8 \pm 0,2^\circ$, $D_k = 0,507$. Für CS_2 konnten die Bestst. nicht durchgeführt werden, da sämtliche Röhren explodierten. Zur Best. der krit. Drucke diente die Methode von ALTSCHUL (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 585). Es wurde gefunden: für *n-Butylalkohol* $48,4 \pm 0,5$ Atm.; *Pyridin* vom Kp. 116,0–116,1°, $60,0 \pm 0,5$ Atm.; *Carbolsäure* vom Kp. 181,5°, $60,5 \pm 0,5$ Atm.; *o-Kresol* vom Kp. 187,5–188,0°, $49,4 \pm 0,5$ Atm.; *p-Kresol* vom Kp. 201,1°, $50,8 \pm 0,5$ Atm., *Äthylbromid* $61,5 \pm 0,5$ Atm., *Monomethylanilin* vom Kp. 193,8–194,0, $51,3 \pm 0,5$ Atm. Die Best. der krit. Drucke von Dekalin, Methyl- u. Äthyljodid scheiterten an der Zersetzunglichkeit der Verbb. — Mit Hilfe der oben angeführten Werte stellen Vff. einige Berechnungen an. Die nach den Gleichungen:

$$a = \frac{27 T_k^2}{64 \cdot 273^2 \cdot p_k} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{8,273} \frac{T_k}{p_k}$$

berechneten Konstanten der van der Waalschen Gleichung haben folgende Werte: Für Äthylbromid $10^6 \cdot a = 2336,2$; $10^6 \cdot b = 3750,8$; für *n-Butylalkohol* 3669,0 bzw. 5298,7; für *Pyridin* 3593,9 bzw. 4710,1; für *Carbolsäure* 4482,9 bzw. 5238,7; für *o-Kresol* 5539,5 bzw. 6444,5; für *p-Kresol* 5444,5 bzw. 6300,6; für *Monomethylanilin* 5431,5 bzw. 6262,1. — Die Brechungsquotienten bei der krit. Temp. (für die D-Linie) sind für *Chlf.*, *Diäthylamin*, *Aceton*, *Triäthylamin*, *Äthylbromid* nahezu von der nach SMITH berechneten Größe 1,126; maximale Abweichung 2%. — Die von LORENZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 94. 240; C. 1916. I. 1109) für die Berechnung der Nullpunktsdichte (D_0) aus der krit. D. u. der Siedepunktsdichte (D_s) aufgestellten Gleichungen $D_0 = 1,41 \cdot D_s = 3,75 \cdot D_k$ werden mit nicht sehr großer Genauigkeit erfüllt. Mit Hilfe der Formel von LORENZ u. GLADSTONE-DALE werden die Brechungsquotienten beim absol. Nullpunkt (n_0) berechnet. Das Verhältnis n_0/n_k ist für *Chlf.*, *Diäthylamin*, *Aceton*, *Triäthylamin* u. *Äthylbromid* entsprechend der Theorie nahezu 1,3. — Die von HERZ (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 54; C. 1922. III. 694) für nichtassoziierte Fll. angegebene Beziehung (I.) ($MR = \text{Mol.-Refr.}$, $K_{20} = \text{Ausdehnungskoeffizient bei } 20^\circ$) ist auch für *Butylalkohol* anwendbar. Wahrscheinlich nimmt also die Assoziation in homologen Reihen mit wachsendem Mol.-Gew. ab u. fällt schon bei dem 4. Gliede der Alkoholreihe nicht mehr sehr ins Gewicht. Auch die Gleichung (II.) ($z = \text{Anzahl der Wertigkeiten}$) wird vom

$$\text{I. } \frac{MR \cdot p_k}{\frac{1}{K_{20}} + 293} = \text{ca. } 0,9 \quad \text{II. } p_k = \frac{1}{0,88 \cdot z} + 293$$

$$\text{III. } \frac{T_k}{p_k \cdot n} = \text{ca. } 0,88; \quad \text{IV. } \frac{T_k}{p_k \cdot z} = \text{ca. } 0,44; \quad \text{V. } c = \frac{4 T_k^2 \cdot d_k}{3 p_k}$$

Butylalkohol befriedigend erfüllt. Fernerhin treffen die Gleichungen (III. u. IV.) ($n = \text{Zahl der Atome}$) für *o,p-Kresol* u. *Carbolsäure* mit großer Genauigkeit zu, während die Konstanten für *Pyridin*, *n-Butylalkohol* u. *Monomethylanilin* mehr oder weniger von der theoret. Konstanten abweichen. Die nach der Formel (V.) berechneten mol. Kp.-Erhöhungen stimmen für *Chlf.*, *Aceton*, *Methylsulfid* u. *Äthylbromid* sehr gut mit den gefundenen überein. Die Übereinstimmung der Verdampfungswärme beim *n. Kp.* u. der aus den krit. Größen dafür berechneten Werte (vgl. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 51; C. 1920. III. 439) ist nicht gut, jedoch tritt ein Zusammenhang der Verdampfungswärmen mit den krit.

Werten sehr deutlich in Erscheinung. Die nach der van't Hoff'schen Formel: $M = 22 d_k \cdot T_k / p_k$ berechneten Mol.-Gew. für Chlf., Diäthylamin, Triäthylamin, Aceton, Methylsulfid u. Äthylbromid, zeigen erhebliche Abweichungen von den aus der chem. Zus. berechneten Mol.-Geww. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 433—50. Breslau, Univ.)

OHLE.

B. Fricke und C. Rohmann, *Zur Förderung der Ausscheidung von Krystallen und Gasen aus übersättigten Lösungen durch frische Oberflächen und andere Ursachen.* (Vgl. FRICKE, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 44; C. 1923. III. 283). Durch eine größere Anzahl von Verss. an übersätt. K-Bitartratlg. wurde gezeigt, daß die B. frischer oder teilweise ihrer Oberflächenhaut beraubter Oberflächen fördernd auf die Ausscheidung von Krystallen wirkt. Die Wrkg. des Reibens der Gefäßwand mit dem Glasstab ist demnach sehr wahrscheinlich auf die B. angefrischter Oberflächen zurückzuführen. Durch eine weitere größere Anzahl von Verss. an Lsgg., die mit CO_2 übersätt. waren, wurde die Wirksamkeit frischer Oberflächen auf die Ausscheidung des Gases bestätigt; gleichzeitig wurde die Bedeutung der Art des Oberflächenmaterials dargetan, indem ein Teil des verwendeten organ. Materials auch mit alten Oberflächen wirksam war, ein anderer Teil aber nicht. Anwesenheit von Blasen eines fremden Gases wirkte hier natürlich ebenfalls fördernd auf die Ausscheidung. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 400—2. Münster i. Westph.) BÖ.

Serg. Wosnessensky, *Adhäsionskräfte in Lösungen. IV. Notiz über den Einfluß der Temperatur auf die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Phasen.* (III. vgl. SCHILOW u. LEPIN, Ztschr. f. physik. Ch. 101. 353; C. 1922. III. 952.) Da nach SCHILOW u. LEPIN (l. c.) die Adsorption an Kohle u. die Verteilung zwischen zwei fl. Phasen quantitativ ähnlich sind, wendet Vf. die von ILJIN (Nachr. d. Moskauer wiss.-phys. Inst. 1. 219) für die Adsorption aufgestellte Gleichung: $C_\infty = C_0 \cdot e^{-\delta/T}$, wo C_∞ die Gleichgewichtskonz., T die Temp., C_0 u. δ Stoffkonstanten sind, auf die Verteilung des Gelösten u. findet sie im Einklang mit den Verss. von WOSNESSENSKY u. KRESTOWNIKOW über die Verteilung der Bernsteinsäure zwischen Ä. u. W., Benzoesäure in Bzl. u. W., $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ in Ä. u. W. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 46—50. Moskau, Inst. f. wiss.-chem. Forschung.)

BIKEMAN.

J. Leimdörfer, *Über Lösungen.* Vf. teilt die Lsgg. ein in autogene (selbsttätig entstehende) u. exogene (kolloide anhydrate, z. B. kolloide Ag-Lsg.), erstere in wahre u. kolloide bihydrate (mit 2 Hydraten, nämlich quellendem Hydrat u. Aussalzungshydrat, z. B. Leim, Seife), die wahren Lsgg. zerfallen in anhydrate u. monohydrate, je nachdem ob der gel. Stoff Hydrate bildet (Na_2CO_3) oder nicht (NaCl). (Seifensieder-Ztg. 50. 425—26.)

GROSZFELD.

William Kuerth, *Löslichkeit von CO_2 und N_2O in gewissen Lösungsmitteln.* Vf. untersucht die Löslichkeiten von CO_2 u. N_2O in 12 Lösungsm., da beide Verb. nach den neueren Theorien der Molekularstruktur die gleiche Anzahl u. Anordnung ihrer Elektronen aufweisen u. aus ihrem Verh. Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen Löslichkeit u. Molekularstruktur gezogen werden könnten. — Die zu den luftfrei gemachten Lösungsm. zugelassenen, mittels fl. Luft gereinigten Gase verblieben bis zur Erreichung des Lösungsgleichgewichts mit ihnen in Kontakt; die über 1% genauen Messungen zeigten, daß das Verhältnis der Löslichkeit von CO_2 zu der von N_2O gleichmäßig vom Werte 1,34 (bei 20°) für W. in der Reihenfolge: Aceton, Essigsäure, CH_3OH , Pyridin, A., Benzaldehyd, Anilin, Amylacetat, Äthylbromid, Isoamylalkohol zum Wert 0,66 für Chlf. abnimmt. Diese Abnahme ist verhältnismäßig klein, außerdem ist der Wert des Löslichkeitsverhältnisses für jedes Lösungsm. nahezu konstant, d. h. der Temp.-Koeffizient in den meisten Fällen für beide Gase fast derselbe, u. zwar stets negativ. — Eine theoret. Betrachtung weist die Unzulänglichkeit des Raoult'schen, von DOLEZALEK (Ztschr. f.

physik. Ch. 64. 727; C. 1909. I. 57) zur Berechnung von Löslichkeiten angewendetes Gesetzes für den Fall der Auflösung von Gasen in Fl.; auch zeigt es sich entgegen den Anschauungen von TRAUBE (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 289; C. 1910. I. 400), WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 385; C. 1909. II. 90), HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1452; C. 1916. II. 1101), BRADFORD (Philos. Magazine 38. 696; C. 1920. I. 545), daß, wenn überhaupt, so nur lose Beziehungen zwischen Löslichkeit und der Differenz der Binnen- oder Kohäsionsdrucke von Lösungsm. u. gel. Stoffen bestehen. Indessen trat zu Tage, daß das Verhältnis der Löslichkeiten von CO_2 u. N_2O regelmäßig mit der DE. des Lösungsm. variiert. Da diese Größe einen Ausdruck für die Polarität des Lösungsm. darstellt u. CO_2 chem. aktiver u. daher ausgeprägter polar als N_2O ist, so erscheint es als wahrscheinlich, daß die Polarität ein wesentlicher Faktor bei der Errechnung der relativen Löslichkeit von Gasen in Fl. ist. (Physical Review [2] 19. 512—24. 1922. Chicago Ryerson Physic. Lab.)

FRANKENBURGER.

J. W. Mc Bain, *Das Studium der Seifenlösungen und seine Beziehung zur Kolloidchemie*. Erörterung des derzeitigen Standes obiger Frage besonders in bezug auf die Eigenschaften von Lsgg. u. von klaren durchscheinenden elastischen Gallerten im Zustande vollständigen wahren reversiblen Gleichgewichts. (Chemistry and Ind. 42. 615—16.)

BEHRLE.

E. H. Buchner, *Über Myricylalkoholgallerten*. Gemische von Myricylalkohol — dargestellt aus Carnaubawachs, F. 86° — u. Amylalkohol oder Chlf. wurden in geschlossenen Röhren langsam erwärmt oder abgekühlt u. die Temp., bei der die letzten Krystalle verschwanden oder die ersten auftraten, abgelesen. Aus den Löslichkeitskurven ist zu ersehen, daß fl. Myricylalkohol mit Amylalkohol u. Chlf. vollkommen mischbar ist. Die „Gallerte“ ist hier eine Anhäufung feinsten Kryställchen, in denen Fl. eingeschlossen ist. Vf. schlägt vor, das Wort „Gallerte“ für derartige Systeme nicht zu benutzen, sondern nur für aus Gelatine u. ähnlichen Substanzen bestehende Systeme. (Rec. trav. chim. Pais-Bas 42. 787—89. Amsterdam.)

JOSEPHY.

A. Ehringhaus und B. Wintgen, *Boraxschmelzen mit Goldteilchen von abgestufter Größe und deren Anwendung zur Prüfung der von Smoluchowskischen Koagulationstheorie*. Vf. stellten Boraxgläser her, die feinverteiltes Au in abgestufter Teilchengröße enthielten. Die ultramkr. Unters. ergab, daß in den Gläsern die Teilchenzahl mit zunehmender Erhitzungsdauer abnimmt, u. daß diese Abnahme mit der v. Smoluchowskischen Theorie der schnellen Koagulation, die bisher nur an Hydrosolen bestätigt worden ist, im Einklang steht. Die Teilchen vereinigen sich auch hier nur dann zu größeren, wenn sie sich infolge der Brownschen Bewegung einander fast bis zur Berührung genähert haben. Hervorzuheben ist, daß die v. Smoluchowskische Theorie selbst noch für eine Schmelze von etwa 1000° gültig bleibt. Die D. des Borax bei annähernd 1000° wird zu 2,04, seine innere Reibung bei 1000° u. 890° zu 3,38 bezw. 13,61 gefunden; sie ist also mit der Temp. sehr stark veränderlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 301—14. Göttingen, Univ. opt. Werkstätten von R. WINKEL.)

BÖTTGER.

R. D. Kleeman, *Eine Übergangs- oder Adsorptionsschichtentheorie der EK. galvanischer Elemente*. Vf. nimmt zwecks theoret. Deutung der an festen, in Lsgg. tauchenden Elektroden auftretenden Potentialdifferenzen an, daß sich unmittelbar angrenzend an die Elektrode eine „Übergangsschicht“ in der Lsg. ausbildet, die im Gegensatz zu dem, weiter von der Elektrode entfernten Hauptvol. der Lsg. unter dem Einfluß der Mol.-Kräfte des Elektrodenmaterials auf der einen, des angrenzenden Lösungsvol. auf der anderen Seite steht u. sich infolgedessen von letzterem durch ihre D., die Konz. des gel. Stoffes (infolge Adsorption) u. dessen Dissoziationsgrad unterscheidet, wobei infolge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit

der positiven u. negativen Ionen u. der dadurch bewirkten Disproportionierung in deren Verteilung sowohl B. eines elektr. Felds innerhalb der Schicht als auch Aufladung von Elektrode u. Lsg. erfolgt; aus den beiden Feldern (Vol. Ladung infolge unsymmetr. Ionenverteilung u. Aufladung von Elektrode u. Lsg.) setzt sich die gemessene Potentialdifferenz zusammen. Diese Theorie erklärt die bekannten Tatsachen u. gestattet die Voraussage mehrerer neuer Effekte. Der Gleichgewichtszustand ist durch gegenseitige Aufhebung der infolge der Ionendiffusion u. chem. Umsätze bewirkten Ladungsgewinne u. Verluste charakterisiert, seine Einstellung muß eine gewisse Zeit erfordern, durch Anlegung eines Magnetfeldes u. Bewegungen der Elektrode gegen die Lsg. beeinflußt werden; auch muß bei Richtigkeit der Theorie die EK. eines Elements vom Elektrodenabstand abhängen u. sich bei Wechselstrombeschickung ändern, auch müßten 2 Stäbe verschiedener Durchmesser aus gleichem Elektrodenmaterial in den gleichen Elektrolyten tauchend eine Potentialdifferenz aufweisen. Die Differentialgleichungen für die aus der Theorie sich ergebenden Potentialdifferenzen werden im allgemeinen entwickelt. Übergangsschichten an freien Flüssigkeitsoberflächen zeigen ebenfalls nicht nur Adsorptionseffekte, sondern auch Disproportionierung von Ladungen, die vermutlich mit den elektr. Erscheinungen beim Gasblasendurchtritt durch Fl. zusammenhängen. (Physical Review [2] 20. 174—85. Schenectady [N. Y.] FRANKENBURGER.

C. Drucker, *Bemerkung zu den Abhandlungen von R. Lorenz und A. Landé „Über eine einfache Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte“*. (Vgl. LORENZ u. LANDÉ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 59; 126. 279; C. 1923. I. 1105. III. 711.) Die in den genannten Abhandlungen gefundene

„individuelle Konstante“ $a = \frac{1-x}{1-y}$ ist eigentlich bloß das Verhältnis $1 - \frac{n\mu}{n_0\mu_0} / 1 - \frac{(1-n)\mu}{(1-n_0)\mu_0}$, wo n die Überföhrungszahl, μ die Molarleitfähigkeit bei beobachteten Verd., n_0 u. μ_0 bei unendlicher Verd. sind. Im Gebiete, wo n sich mit der Konz. nicht mehr ändert, ist $a = 1$ für alle Elektrolyte; ist n veränderlich mit der Konz., so ist es auch a . (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 472—75.) B.

Heinrich Remy, *Elektroendosmose und elektrolytische Wasserüberföhrung*. Der Transport von Fl. in der durch ein Diaphragma geteilten wss. Lsg. eines Elektrolyten während des Stromdurchganges wird außer durch Elektroendosmose durch elektrolyt. Wasserüberföhrung, d. h. Überföhrung von W. durch die hydratisierten Ionen, vermittelt, deren gegenseitiges Größenverhältnis bisher nur für stark verd. Elektrolytsgg. untersucht worden ist. Die Vers., welche Vf. gemeinsam mit E. Manegold ausführte, sollten den Einfluß des Elektrolytgehaltes auf die Elektroendosmose auch für größere Konz. (bis 1 Grammäquivalent pro Liter) feststellen. Als für sie brauchbare Diaphragmen, deren Wasserdurchlässigkeit für den hydrostat. Druck u. Elektroendosmose in größeren Konz. möglichst klein sein mußte, u. die nur ein geringes Bestreben zeigen durften, mit dem gel. Stoff zu reagieren, erwiesen sich solche aus Schwefelblumen, Tierkohle, Gelatine u. Pergamentpapier, ferner eine Tonscheibe u. eine Zsigmondymembran als brauchbar. Wie die Vers. ergaben, kann man diese Stoffe in zwei Gruppen bringen. Bei der einen nimmt die (auf 1 Faraday) bezogene Flüssigkeitsverschiebung mit abnehmender Konz. des Elektrolyten sehr stark zu (Schwefel, Ton, Zsigmondymembran), bei den anderen ist sie in äußerster Verd. nur wenig größer oder sogar kleiner als in Konz. von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ Grammäquivalente. Das erstere Verh. ist, wie eine aus der Helmholtzschen Formel abgeleitete Gleichung ergibt, für die Elektroendosmose typisch. Das abweichende Verh. der Kohle dürfte auf deren Eigenleitfähigkeit zurückzuführen sein. Das Verh. von Gelatine u. Pergamentpapier steht dagegen zu dem, was man auf Grund der Elektroendosmose erwarten sollte, in starkem Gegensatz. Wie Vf. ausführt, lagert

sich bei diesen Stoffen, bei denen (namentlich dem Pergamentpapier) die Elektro-osmose sehr schwach ist, über diese die elektrolyt. Wasserüberführung, so daß man aus den unter Verwendung von Pergamentpapier mit verschiedenen Elektrolyten bestimmten Werten der Wasserüberführung auf die Stärke der Wasserhüllen der verschiedenen Ionen schließen kann. Dabei ergibt sich in 0,1- u. 1,0-n. Lsgg. bei den Ionen der Alkalimetalle u. des NH_4 dieselbe Reihenfolge, wie sie vom Vf. früher durch den Vergleich der Beweglichkeiten erhalten wurde. Die positive (d. h. in der Richtung zur Kathode) erfolgende Wasserüberführung der untersuchten Säuren beweist, daß H^+ -Ionen von einer, wenn auch dünnen Wasserhülle umgeben sind, deren Werte zwischen 1 u. 2 Mol. liegen, wenn die Werte für die Wasserhülle des Cl^- -Ions zwischen 3 u. 9 Mol. gelegen sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 365—70. Hamburg.)

BÖTTGER.

E. O. Hulburt, *Die Bahn eines starren, in einem mit konstanter Winkelgeschwindigkeit rotierenden Magnetfeld konstanter Stärke sich bewegendes Elektrons*. Entw. der Bewegungsgleichungen u. Ermittlung der Bahngestalt unter bestimmten Vernachlässigungen u. variierten Bedingungen für die Anfangsgeschwindigkeitskomponenten des Elektrons; Vf. findet für hohe Frequenzen (10^9) der Magnetfeldrotation nur geringe Geschwindigkeitsbeeinflussung des Elektrons. (Physical Review [2] 19. 329—32. 1922. Kingston [Ont.], Queens Univ.)

FRANKENBURGER.

F. Zwicky, *Das Verhalten von langsamen Elektronen in Edelgasen*. Vf. berechnet die Wrkg. verschiedener Atommodelle auf die Bewegung von Elektronen in Edelgasen. Ist das Gasatom ein vom äußeren Felde polarisierter Dipol, so sind der Wirkungsquerschnitt des Atoms q u. die Geschwindigkeit des Elektrons v durch die Beziehung $qv = \text{const.}$ gebunden; die so erhaltene Hyperbel gibt den aufsteigenden Ast der Kurve RAMSAUERS (Physikal. Ztschr. 22. 614; C. 1922. I. 1123) für He gut wieder. Ist das Atom ein fertiger Quadrupol bzw. Dipol, so gilt $q^3 v^4 = \text{const.}$ bzw. $qv^2 = \text{const.}$; der aufsteigende Ast der Kurve $q - v$ für Ar liegt zwischen diesen theoret. Kurven. Ein nach der Zustandsgleichung als Quadrupol erkanntes Atom kann in Wirklichkeit ein schnell rotierender Dipol sein; seine Dipolnatur soll sich in den Vorgängen offenbaren, deren Dauer mit der Schwingungsperiode des Dipols vergleichbar ist: legt das freie Elektron den Durchmesser der Wirkungssphäre des Dipols während einer Schwingung desselben zurück, so erfährt es in erster Näherung überhaupt keine Ablenkung. Diese Betrachtungsweise führt zur Aufstellung einer $q-v$ -Kurve, die sich den beobachteten anschließt. Für die dem Potentialgefälle 1 Volt/cm entsprechende Elektronengeschwindigkeit zeigt sich aber der experimentelle Querschnitt viel zu klein; das erklärt Vf. durch die Annahme, daß langsame Elektronen sich über das Atom hinweg bewegen können. (Physikal. Ztschr. 24. 171—83. Zürich, Techn. Hochschule.)

Niels Bjerrum, *Über den osmotischen Druck von Elektrolyten*. MILNER erklärt die Tatsache, daß der osmot. Druck eines Elektrolyten kleiner als $n \cdot R \cdot T \cdot c$ gefunden wird, aus der Verteilung der Ionen in einer Lsg. Ionen mit entgegengesetzten Ladungen müssen einander näher sein als solche mit gleichartigen Ladungen. Während MILNER bei seinen Berechnungen des osmot. Koeffizienten $\varphi = P : n R T c$ die Anwesenheit ganz nahe benachbarter, „assoziierter“ Ionen vernachlässigt hat, trägt Vf. ihnen Rechnung u. kann das verschiedene osmot. Verh. der einzelnen Ionenarten durch ihre verschiedene Größe erklären. Für den osmot. Koeffizienten wird eine Näherungsformel aufgestellt.

$$\varphi = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{e^a + e^{-a}}{3a^3 \int_b^a (e^\psi + e^{-\psi}) \psi^{-4} d\psi} \right)$$

dabei ist — a das Potential eines beweglichen positiven Ions an der Oberfläche einer Kugel mit festem negativen Zentralion u. — b das Potential bei Berührung mit dem negativen Zentralion. ψ ist das Potential an einer bestimmten Stelle. a ist proportional der Kubikwurzel der Konz., u. b steht in einfacher Beziehung zu dem Abstand zwischen den Ionen. Aus Gefrierpunktsdaten werden die Dimensionen der Ionen von KF, KCl, KBr, KJ, RbCl, CsCl berechnet. Die Werte stimmen mit den röntgenspektroskop. gefundenen überein. Für Na-, Li- u. H-Ionen fand Vf. zu große Dimensionen, welche auf starke Hydratation deuten. Aus dem osmot. Verh. zusammengesetzter Ionen wie ClO_3' , BrO_3' , JO_3' , NO_3' wird geschlossen, daß die elektr. Ladung in diesen Ionen exzentr. u. der Oberfläche nahe liegt. Das erklärt den Unterschied zwischen Chloriden u. Nitraten in ihrer osmot. Wrkg. Auch bei mehrwertigen Ionen führt das osmot. Verh. auf Ionendimension. Für MgSO_4 sind φ -Kurven aufgenommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 323—40. Kopenhagen.)

JOSEPHY.

O. M. Corbino, *Über die dielektrische Zähigkeit und den Borneffekt bei der Hypothese der festen Dipole oder bei der der molekularen Polarisierbarkeit.* Bzgl. der Konst. der Dielektrica stehen sich zwei verschiedene Auffassungen gegenüber. Nach der einen sind die Moleküle wahre Dipole mit unveränderlichem elektr. Moment, dessen Betrag vom äußeren Felde unabhängig ist. Eine zweite Auffassung schreibt den Molekülen in verschiedenen Richtungen eine verschiedene Fähigkeit zu, sich unter Wrkg. eines äußeren Feldes zu polarisieren. Beide Theorien ergeben etwas verschiedene Formeln für die Temp.-Abhängigkeit der DE u. der elektr. u. magnet. Doppelbrechung. Der Unterschied liegt allerdings an der Grenze des experimentellen Nachweises. Vf. untersucht mathemat. in vorliegender Arbeit, ob die zweite Theorie ebenfalls wie die erste gewisse Effekte der Orientierung der Moleküle in veränderlichen u. rotierenden Feldern ergibt. Das Resultat der theoret. Unters. ist, daß die zweite Theorie keine solchen Effekte, insbesondere nicht den Borneffekt, d. h. eine Nachwirkung fl. Isolatoren in einem rotierenden elektr. Felde liefert. Das Auftreten eines solchen Effektes spricht daher für die Auffassung der Dipole als solche von unveränderlichem elektr. Moment. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I 145—150.)

BYK.

Georg Jacoby, *Über die elektrische Polarisation des Dielektricum.* Vf. ermittelt dieselbe vom Standpunkt der Bohrschen Theorie. Da ein Elektron seine Schale ohne Energiezufuhr oder -abgabe nicht verlassen kann, muß man eine der Bahnebene senkrechte Verschiebung der Elektronenbahn auf der Kugelschale annehmen. Das Gleichgewicht zwischen der Anziehung des Elektrons zum Kern u. der äußeren angelegten Kraft kann erreicht werden, wenn die Polarisation der Feldstärke proportional ist u. die DE. davon unabhängig. Ein genauer Vergleich des berechneten mit dem beobachteten DE. ist infolge unserer Unkenntnisse des von den Nachbaratomen herrührenden Feldes unmöglich. Aus den gemessenen DE.-Werten kann man umgekehrt auf die Größe dieses Feldes schließen; die Rechnungen wurden für S u. W. ausgeführt. (Ann. der Physik [4] 72. 153—60.) BIKERMAN.

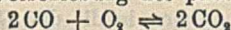
J. R. Weeks jr., *Die Dielektrizitätskonstante des Glimmers.* Vf. bestimmt die DE. von 18 Glimmersorten unter B. eines Kondensators mit Hg-Elektroden, Glimmerdielektrikum verschiedener Dicke u. Beschickung mit Wechselstrom von 1000 Perioden. Nach Entfernung aller eingeschlossenen Luftlamellen, deren Vorhandensein eine zu niedrige DE. (2,9—4,8) vortäuscht, ergibt sich in allen Fällen eine DE. $> 6,4$ bis 9. Wesentliche Einflüsse der Herkunft u. Färbung auf die DE. wurden nicht festgestellt. (Physical Review [2] 19. 319—22. 1922. Americ. Teleph. and Telegr. Comp.)

FRANKENBURGER.

J. Errera, *Studien über die Dielektrizitätskonstante kolloidaler Lösungen.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 373; C. 1923. III. 805.) Vf. mißt nach der Nernstschen Methode

die DE. des kolloidalen V_2O_5 . Diese erwies sich stark von der Konz. abhängig. Für eine kolloidale Lsg. von 14% ergab sich $\mu = 400$, für $9,8\%$ $\mu = 241$, für 1% $\mu = 136,7$. Das Ultrafiltrat der 14% -Lsg. zeigte $\mu = 82,9$. Mit zunehmender Verd. nimmt die DE. asymptot. ab, während sie mit steigender Konz. ebenso zunimmt. Desgleichen steigt die DE. mit zunehmendem Alter der Lsg., während eine Temperaturerhöhung einen Abfall bewirkt. An all den genannten Errechnungen weist die DE. einen engen Parallelismus mit der Stäbchendoppelbrechung des V_2O_5 -Sols auf. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 401—10. 1922.) BECKER.

Heinrich Tramm, *Über den Einfluß der Trocknung auf photochemische Reaktionen*. Es wurde der Einfluß der möglichst vollkommenen Trocknung auf einige Rkk. im Dunkeln u. im Lichte u. das photochem. Verb. reiner trockener u. reiner feuchter Gase untersucht. — $CO + O_2$ Nach WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2606; C. 1912. II. 1723) soll $HCOOH$ bei CO -Verbrennung primär entstehen; da ein Gemisch von Ameisendampf + O_2 nicht explodiert, wohl aber ein Gemisch von $CO + H_2O + H_2$ derselben Zus., so hält Vf. die Wielandsche Auffassung für unwahrscheinlich. Demgemäß konnte er feststellen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1148; C. 1921. III. 527), daß die Vereinigungsgeschwindigkeit von $CO + O_2$ durch Trocknung nicht verändert wird, wenn die Rk. nicht im Dunkeln, sondern im ultravioletten Lichte vor sich geht. Ein neuer Vers. mit Ausschluß von Hg -Dampf (aus dem Manometer) ergab dasselbe Resultat. Ein SO_2 -Zusatz ($0,1\%$) zu CO_2 hemmt die Zers. desselben im ultravioletten Lichte; eine ähnliche Wrkg. des Wasserdampfes dürfte die von COHEN u. SIEPER (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 397; C. 1916. II. 127) beobachtete Verschiebung des photochem. Gleichgewichtes:



durch P_2O_5 -Trocknung erklären. — $H_2 + O_2$. Vf. konnte unter Benutzung reinsten (bei Elektrolyse einer Lsg. des zwanzigmal in einer CO_2 -freien Atmosphäre umkristallisierten $Ba(OH)_2$ gewonnenen u. über P_2O_5 während 3 Wochen getrockneten) Knallgases den Befund BAKERS (Journ. Chem. Soc. London 81. 400; C. 102. I. 971) bestätigen, daß das Gas in einer rot geglähten Glasröhre ohne Explosion in etwa $\frac{1}{4}$ sec. verbrennt. Im ultravioletten Lichte ist indes keine Verlangsamung der Rk. bei Trocknung zu bemerken. — Die Reinigung der bei folgenden Rkk. benutzten Gase geschah durch wiederholte Fraktionierung mit Hilfe von fl. Luft u. CO_2 -Acetongemisches, unter Vermeidung der Hähne. Die so gereinigten Gase gelangten zur Untersuchung einmal trocken, einmal mit Wasserdampf gesättigt; sie wurden in Quarzgefäßen der Belichtung ausgestellt. — Die B. von O_2 aus O_3 bei ultravioletter Bestrahlung ist vom Wasserdampfgehalt unabhängig. — Trockene $H_2 + Cl_2$ vereinigen sich im Lichte einer 100kerzigen Osramlampe nicht; desgleichen wird trockener HCl durch Belichtung in einer Coehn-Beckerschen Lampe nicht zers. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von HBr u. HJ ist von der Trocknung nicht beeinflusst. — Die B. von $COCl_2$ bei Belichtung mit einer Quarzquecksilberlampe, deren Licht durch eine dünne Glasplatte filtriert wurde (um die $COCl_2$ zersetzenden Strahlen auszuschalten), wird sehr verlangsamt. Bei denselben Bedingungen bleibt die B. von SO_2Cl_2 völlig aus, so daß alle drei Rkk., in denen Cl die photochem. aktive Komponente ist (B. von HCl , $COCl_2$ u. SO_2Cl_2) gegen Wasseranwesenheit hoch empfindlich sind. Das durch $K-Na$ -Legierung geperlte NH_3 reagiert mit dem nach obiger Methode dest. HCl nicht. HCl nach BAKER (Journ. Chem. Soc. London 65. 611) mittels P_2O_5 zu trocknen, gelang nicht, da P_2O_5 HCl absorbiert. Zahlreiche vom Vf. konstruierte u. in dem Aufsätze abgebildete App. können hier nicht beschrieben werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 356—401. Göttingen, Univ.) BIK.

Satyendra Ray, *Notiz über den Strahlungsdruck auf durchsichtige Dielektrika* (Vgl. Ann. der Physik [4] 66. 71; C. 1922. I. 229.) Vf. schlägt eine Erklärung der Anziehung oder Abstoßung mkr. Partikelchen durch Licht auf Grund der An-

nahme einer von Null verschiedenen elektr. u. magnet. D. des Äthers vor, derzufolge in der Fortpflanzungsrichtung der Strahlung auf ein, innerhalb eines anderen befindliches Dielektricum elektr. Zug- oder Druckkräfte ausgeübt werden. Durch Einführung solcher Betrachtungen in die MAXWELLSche Theorie wird für diese eine Quantenbeziehung formuliert. (Physical Review [2] 19. 467—69. 1922. London, Univ.)

FRANKENBURGER.

Hermann Bongards, *Radioaktive Zerfallsprodukte in der Atmosphäre und die Wahrscheinlichkeit ihrer Herkunft von der Sonne*. II. (I. vgl. Physikal. Ztschr. 21. 141; C. 1920. III. 41.) Ein im Jahre 1913 beobachtetes Maximum des Emanationsgehaltes der Luft fällt mit dem Passieren eines Flockengebietes durch den Mittelmeridian der Sonnenscheibe zeitlich zusammen; das bestätigt die Vermutung des Vfs., daß die Radioaktivität der Atmosphäre solaren Ursprungs sei. Die korpuskulare Strahlung der Sonne soll auch bei der Ermittlung der von der Sonne emittierten Energie berücksichtigt werden. (Physikal. Ztschr. 24. 18—19. Hamburg-Großborstel.) BIK.

Edith Einstein, *Zur Theorie des Radiometers*. Es wird eine allgemeine Radiometertheorie aufgestellt, deren Grundlage die molekulartheoret. Vorstellung ist, daß durch die Molekularstöße des umgebenden Gases nicht der gleiche Betrag an Bewegungsgröße auf die beiden Seiten des Radiometerflügels übertragen wird. Die für den Drucktensor gefundene Abhängigkeit vom Wärmestrom zeigt eine interessante Analogie zur Elektrostatik. Die Komponenten des Radiometerdruckes hängen von denjenigen des Wärmestroms in derselben Weise ab, wie die Maxwell'schen Spannungen vom elektrost. Feld, nur das Vorzeichen ist das entgegengesetzte. Freien Ladungen auf der Oberfläche der Leiter entspricht ein Eintreten oder Austreten von Wärmestromlinien in die den Gasraum begrenzenden, oder in ihm — zum Studium der Radiometerwirkung — suspendierten festen Körper. Um die aufgestellte Theorie in einfacher Weise an der Erfahrung zu prüfen, sind besondere Verss. erforderlich. (Ann. der Physik [4] 69. 241—54. 1922. Zürich, Univ.)

K. WOLF.

Gustav Jaumann, *Zur Undulationstheorie der Alphastrahlen*. Die charakterist. Eigenschaften der α -Strahlen: der kleine, scharf begrenzte Querschnitt u. die bestimmte Reichweite können auf Grund der Theorie der longitudinalen Wellen des Vfs. (Denkschriften der Wiener Akademie 95. 466 [1918]) erklärt werden. Die begrenzte Reichweite ist der Brandung der Meereswellen analog u. deutet auf eine große Amplitude der α -Strahlen hin; zur Erklärung des begrenzten Querschnittes muß dagegen eine sehr kleine Amplitude postuliert werden. Einen experimentellen Beweis der Wellennatur von α -Strahlen findet Vf. in den Verss. von REINGANUM (Physikal. Ztschr. 12. 1076; C. 1912. I. 319) u. MICHL (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 123 [1914]); die mathem. Ausführungen vgl. im Original. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 130. IIa. 189—216. 1921.)

BIKERMAN.

Joseph A. Becker, *Einfluß eines Magnetfeldes auf die Absorption von Röntgenstrahlen*. Vf. erwartet aus theoret. Überlegungen über die Atomstruktur einen Einfluß starker magnet. Felder auf die Röntgenstrahlenabsorption u. erweist das Vorhandensein schwacher, aber deutlich erkennbarer Effekte. — Es wird eine Differentialmethode angewendet, indem 2 Bündel Röntgenlichtes (80 KV., Coolidge Röhre u. $\lambda = 0,3 \text{ \AA}$) durch je ein Probestück der untersuchten Substanzen gehend innerhalb zweier Ionisierungskammern Ionisierungsströme erzeugen, die sich eben neutralisieren, bei Erzeugung eines starken Magnetfeldes senkrecht bezw. parallel zu einem der Probestücke u. dadurch bewirkter Änderung des Absorptionskoeffizienten desselben tritt Verschiedenheit der Ionisierungsströme ein, die am Verschwinden der gegenseitigen Neutralisierung mittels eines sehr empfindlichen Buntelektroskops nachweisbar ist. Über die Methoden zur Genauigkeitsteigerung auf $\frac{1}{10}\%$ Absorptionsänderung siehe Original. Es ließen sich für Al, C, Cu, Fe,

Ni, Pt, Zn u. Ag Änderungen von etwa $\frac{1}{10}$ bis 1% ihres Absorptionskoeffizienten im Magnetfeld nachweisen. Verss. mit Strahlen größerer λ ($1,2 \text{ \AA}$) ergaben für Holz etwa 8% Änderung, was dafür spricht, daß die magnet. Eigenschaften hauptsächlich in der Anordnung der äußersten Valenzelektronen ihren Sitz haben. (Physical Review [2] 20. 134—47. 1922. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) FRANKENBURGER.

Bergen Davis und W. M. Stempel, *Röntgenstrahlenreflexion durch Steinsalz*. (Vgl. BERGEN DAVIS u. H. M. TERRILL, Philos. Magazine [6] 45. 463; C. 1923. I. 1303.) Vff. untersuchen die Reflexion, welche ein schmales, fast homogenes von einem Steinsalz primär reflektiertes Röntgenstrahlenbündel an einem NaCl-Krystall erleidet; mittels Schwenken des letzteren um seine Parallellage zu ersterem u. mittels Intensitätsmessungen der reflektierten Strahlung werden Intensitätsschwenkungswinkelkurven aufgenommen. Die an natürlichen Spaltungsflächen der Krystalle erhaltenen Resultate erweisen, daß im Vergleich zum Calcit die Spaltflächen am NaCl sehr unvollkommene Ebenen sind (größere, durch Politur der Krystalle noch erhöhte Flachheit der Intensitätsschwenkungswinkelkurven u. bedeutend geringere prozentuale Reflexion als beim Calcit). Einfügen eines dritten Schlitzes in den App. ermöglicht detaillierte Feststellung der Unvollkommenheiten der Krystalloberfläche. Somit erweist sich Steinsalz als ein viel weniger geeigneter Reflektor für Röntgenstrahlen wie Calcit, die größere Energie eines primär von Steinsalz reflektierten Strahlenbündels rührt daher, daß infolge der verschiedenen Winkelstellungen der kleinsten Oberflächenelemente die reflektierte Strahlung bei weitem nicht so homogen als beim Calcit ist. (Physical Review [2] 19. 504—11. 1922. Columbia Univ.) FRANKENBURGER.

Jean Perrin, *Beobachtungen über die Fluorescenz*. Einer jeden Schichtdicke einer fluoreszierenden Lsg. entspricht eine optimale Konz., bei welcher die ausgesandte Strahlung am intensivsten ist. Die optimalen Konz. streben einem bestimmten Werte ($7-8\%$ für Uranin) zu, wenn die Schichtdicke unbegrenzt abnimmt ($< 1 \mu$); auch bei zunehmender Schichtdicke nähern sie sich praktisch einem Grenzwerte (einige Hundertstel % für Uranin); wäre aber das Lösungsm. vollkommen durchlässig, so würde dieser Grenzwert null sein; bei unendlich großer Dicke fällt also das Fluorescenzvermögen mit steigender Konz. stetig ab. Ist das Fluorescenzvermögen genauer definiert, als die von einer Masseneinheit bei der Belichtung von der Intensität 1 ausgestrahlte Lichtmenge, so lehrt eine einfache Berechnung, daß der vorstehende Satz nur gilt, wenn das Beersche Gesetz für die auslösende u. die ausgelöste Strahlung gilt. Die mit Frl. Choucroun ausgeführten Verss. (*Fluorescenzblau* in Glycerin) zeigten, daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz einige % nicht überschreiten u. die Gültigkeit des Satzes nicht erschüttern. — Ist der Sinn desselben, daß das Fluorescenzvermögen u. der Abstand der Moll. antipat sind? Aber feste Körper, ob krystallin., ob amorph, fluorescieren noch stärker, als die optimalen Lsgg.; es wurden aus nicht fluoreszierenden alkal. Lsgg. von *Äsculin* u. Lsgg. des *Na-Fluoresceinats* in Glycerin durch rasches Abkühlen in fl. Luft glänzende „Gläser“ erhalten. Nicht nur der Abstand zwischen den Moll., sondern auch ihre Bewegungsfreiheit sind für das Fluorescenzvermögen ausschlaggebend; eine Erklärung dafür auf Grund der Theorie des Vfs. (Ann. de Physique [3] 11. 5; C. 1919. III. 506) soll demnächst erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 469—75.) BIKERMAN.

E. L. Nichols und H. L. Howes, *Luminescenz leuchtender fester Stoffe*. (Vgl. NICHOLS u. WILBUR, Physical Review [2] 17. 269. 453; C. 1921. III. 84. 807. 1106.) Vf. untersucht die von glühenden Körpern, besonders von gewissen Oxyden, innerhalb eines bestimmten, oft engen Temperaturbereichs emittierte Strahlung, die bei weitem die eines gleichhoch erhitzten „schwarzen“ Körpers übertrifft u. als Temperaturluminescenz zu bezeichnen ist. So beträgt z. B. die „blaue“ Strahlung des Nioboxyds bei

560° C etwa das 85000fache der entsprechenden Strahlung des schwarzen Körpers, um mit steigender Temp. kurz vor dem F. auf das 1,35fache abzunehmen. Die Oxyde von Be, Mg, Ca, Al, Si u. Zr zeigen ebenfalls eine „blaue“ Lumineszenzstrahlung, die im Stadium schwächsten Leuchtens relativ am stärksten ist, auf ein Minimum sinkt, um bei noch höheren Temp. entsprechend neu auftretender blauer Selektivstrahlung wieder zu erscheinen. Intensitätstemperaturkurven für die roten, grünen u. blauen Strahlungen der Oxyde von Sa, Gd, Gallium, Nb, Erbium, Cer, Pr u. Neodym zeigen zwischen 700 u. 1550° bei allen außer Ce blaues oder grünblaues Leuchten u. bei sämtlichen außer bei Nb u. Neodym 1 oder 2 rote, grüne u. blaue Selektivstrahlungsgebiete über 1000° C. Die Lumineszenz weicht nicht nur in ihrer Temperaturabhängigkeit u. spektralen Verteilung von der Temperaturstrahlung ab, sondern sie zeigt auch Ermüdungserscheinungen u. Abhängigkeit von vorhergehenden Erhitzungen u. der Art der Erhitzung. Auch zeigt der Effekt bei allen Oxyden ähnliche Empfindlichkeit gegenüber kleinen Verunreinigungen, wie dies für synthet. Rubin u. CaF₂-Kristalle, die seltene Erden enthalten, erwiesen wird. Vermutlich ist die Lumineszenz eine Instabilitätserscheinung, verknüpft mit chem. Veränderungen wie Oxydation oder mit den physikal. Störungen, welche sich in der Änderung der elektr. Leitfähigkeit der erhitzten Oxyde usw. ausdrücken. — Die Untersuchungsmethode besteht in pyrometr. Vergleich der von der betreffenden Substanz u. einem, dieselbe ringförmig umschließenden schwarzen Körper, die beide durch glühenden Wolframdraht erhitzt werden, emittierten Strahlungen. (Physical Review [2] 19. 300—18. 1922. Cornell Univ.) FRANKENBURGER.

Maurice de Broglie und Louis de Broglie, Bemerkungen über die Korpuskularspektren und den photoelektrischen Effekt. Nach der Regel von WHIDDINGTON (Philos. Magazine [6] 43. 1126; C. 1923 I. 147) dürften, wenn man zur Erregung der Elemente zur Emission von Elektronen die K-Strahlen des Wolframs nimmt, bei Metallen über der Atomnummer 50 (Sn) keine Korpuskularstrahlen mehr aus der K-Schale kommen. Verss. ergaben, daß sowohl beim J (53) als auch beim Ba (56) von der K-Schale herrührende Linien sichtbar waren, wenn auch schwach; beim Sa (62) konnten sie nicht gefunden werden. Dies zeigt, daß die von einem Niveau ausgehenden Korpuskularstrahlen zwar schwächer werden, aber nicht verschwinden, wenn ihre Energie kleiner wird als die des Niveaus. Nach der Theorie (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 527; C. 1921. III. 921) muß der betreffende mathemat. Ausdruck mit steigender Atomnummer durch ein Maximum gehen u. dann sehr schnell abnehmen, wobei aber die Lage des Maximums schwer zu bestimmen ist. — Die im Innern eines festen Körpers durch eindringende Strahlen in Freiheit gesetzten Elektronen werden sicherlich einen Teil ihrer Energie in Wärme umsetzen, u. es wird eine große Anzahl Korpuskeln am Ende ihrer Laufbahn eine Energie im Betrage von einigen Volt aufweisen, was die Ggw. sehr zahlreicher langsamer Elektronen erklärt, wie sie SHEARER (Philos. Magazine [6] 44. 793; C. 1923. III. 519) gefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1139—41. 1922.) BEHRLE.

F. Croze, Über die Lage der Reststrahlen der Elemente in den Spektralserien und ihre Beziehungen zu den Resonanzstrahlen. In den Spektren der Gruppen I. u. III. des period. Systems sind die Reststrahlen (vgl. GRAMONT, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1025; C. 1923. I. 1346) dieselben wie die Resonanzstrahlen u. Bestandteile des ersten Dubletts der Hauptserie. Bei der Gruppe II. hingegen sind bei den Bogenspektren — wohl auch beim Hg (vgl. GRAMONT, l. c.) — die Reststrahlen die ersten Strahlen der Hauptserie der einfachen Linien bzw. beim Mn die erste Linie der Hauptserie des Systems der engen Triplets. In der ersten Untergruppe sind die Reststrahlen die charakterist. Strahlen der Flammenspektren, während die Resonanzstrahlen (im einzelnen nachgewiesen beim Mg) darin fehlen. In der zweiten Untergruppe liegen die Verhältnisse wieder anders, insofern als die

Resonanzlinie $1S - 1p_2$ gegenüber der Linie $1S - 1P$ beim Vergleich der Spektren von Zn zu Cd zu Hg immer mehr vorwiegt. — All diese Beobachtungen sind nicht im Widerspruch mit der Theorie von BOHR, da diese ja nur die Frequenz der Linien ergibt, die sich bilden können, nicht aber deren Intensität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1143—46. 1922.) BEHRLE.

Pierre Salet, *Über das Gesetz der Dispersion der prismatischen Spektren im Ultraviolett*. Vff. weist an 25 Linien zwischen λ 2250 u. 3100 nach, daß seine Formel (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 715 [1915]), die die Beziehungen zwischen der Wellenlänge λ u. der Lage einer Linie in einem Spektrum wiedergibt, auch im Ultraviolett gilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1141—43. 1922.) BEHRLE.

Clemens Schaefer und Max Thomas, *Oberschwingungen in ultraroten Absorptionsspektren*. (Vgl. SCHAEFER u. SCHUBERT, Ztschr. f. Physik 7. 297; C. 1922. III. 1116. SCHAEFER, Ann. der Physik [4] 67. 407; C. 1923. I. 280.) Unter Hinweis auf die Zusammenstellung aller bisher gefundenen Oberschwingungen von HETTNER (Ztschr. f. Physik 1. 345; C. 1921. I. 168) stellten Vff. sich die Aufgabe, das Material zu vermehren, indem sowohl bei Gasen nach höheren Oberschwingungen gesucht, als auch noch analoge Messungen an festen Körpern angestellt wurden. Die Versuchsanordnung war die im Ultraroten übliche. Für CO wurde die Spektralgegend von $1-1,9 \mu$ untersucht. Außer den beiden Wasserdampfbanden bei $1,38 \mu$ u. $1,49 \mu$, die auch HETTNER angibt, wurde ein ausgeprägter Absorptionsstreifen bei $1,58 \mu$ gefunden. Zwei weitere Messungen ergaben für das Maximum der Absorption den v. Wert von $1,57 \mu$. Dieser Streifen stellt die gesuchte Duodezime des CO dar. HCl (hergestellt durch Hineintropfenlassen roher Salzsäure in konz. H_2SO_4) ergab zunächst wieder die Wasserdampfbande bei $1,38 \mu$. Bei $1,190 \mu$ zeigte sich eine schwache Absorptionsstelle. Dieser Absorptionsstreifen stellt die Duodezime des HCl dar u. ist in guter Übereinstimmung mit der theoret. geforderten Wellenlänge $1,192 \mu$. Für HF wurde neben der Wasserdampfbande bei $1,38 \mu$ eine zweite recht gut ausgeprägte Bande bei $1,27 \mu$ erhalten. Die Oktave ist hiermit festgestellt. Die Unters. von *Cölestin* zeigte ein starkes Absorptionsband, das in die beiden Maxima bei $3,02$ u. $3,24 \mu$ zerfällt, wobei das langwelligere Maximum das intensivere ist. Es liegt also hier die Duodezime zu den beiden Reflexionsmaximis bei $8,35$ u. $9,05 \mu$ vor. Außer dieser dritten Oberschwingung wurde auch die vierte Oberschwingung festgestellt; das beobachtete Absorptionsband erstreckte sich von $2,25-2,35 \mu$. Es stehen hier ebensowenig wie bei den Gasen, die Frequenzen der Grundschwingung u. der Oberschwingungen in dem genauen Verhältnis $1:2:3:4$. *Langbeinit* zeigte deutlich das Absorptionsmaximum bei $4,5 \mu$ (Oktave) u. die Duodezime bei etwa 3μ . *Carborund* besitzt bei 12μ eine stark ausgeprägte Reflexionsschwingung, die also die Grundschwingung darstellt. Bei $6,24 \mu$ zeigt sich eine ausgeprägte Absorptionsbande, die als die Oktave der Grundschwingung bei 12μ zu betrachten ist. Die Unterss. von *Kalkspat* gestatten vorläufig nicht zu prüfen, ob sich das Absorptionsspektrum durch Kombination der Grundschwingungen verstehen lassen wird. (Ztschr. f. Physik 12. 330—41. Marburg, Univ.) K. WOLF.

B. de Malleman, *Über die Theorie der Rotationspolarisation*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 151; C. 1923. I. 12.) Die l. c. unter Benutzung gewisser spezialisierender Ausdrücke abgeleiteten Formeln werden ohne derartige Annahmen lediglich unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Dispersionsformeln entwickelt. Eine auszugsweise Wiedergabe der mathemat. Herleitungen ist nicht möglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 427—30.) BÖTTGER.

J. K. Robertson, *Elektrodenlose Entladung in gewissen Dämpfen*. (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 151; C. 1923. III. 103.) Vff. untersucht die Entladungen, die infolge elektromagnet. Induktion in einem von Dämpfen erfüllten

Glaskolben erfolgen, der innerhalb einer von Hochfrequenzkondensatorentladungen durchströmten Teslaspule sich befindet. Der Effekt variiert mit Dampfdruck u. Spannung; im allgemeinen tritt innerhalb eines gewissen Druckbereichs eine intensive Ringentladung auf, die mit höherem Druck sich zu schwachem Leuchten abschwächt. *K* gibt bei 250–300° einen hellen Ring, dessen Spektrum 7 oder mehr Glieder der Nebenserien enthält; im *Na* zeigt die helle Gelbentladung über 300° die D-Linien, 4 Linien der diffusen u. 3 der scharfen Serien. Mit *Li* ist nur eine schwache, durch Verunreinigungen bewirkte Entladung bis zu 500° zu erzielen; bei *Hg* tritt von 70–100° eine blendend weiße Ringentladung auf, wird dann schwächer, während ein grünliches Glimmen erscheint, dessen Spektrum einige einem kontinuierlichen, von Violett bis Gelb reichenden Band überlagerte Linien zeigt (unabhängig von der Spannung). Möglicherweise ist dieses Glimmen durch die B. mehratomiger Mol. bei den höheren Drucken bedingt. Bei *J*, dessen 2-atomiger Dampf untersucht wurde, geht im Intervall von –5 bis 5° ein gelblicher, ein Bandenspektrum zeigender Ring in einen grünen, rosageränderten mit Linienspektrum bei Spannungserhöhung über, u. zwar mit wachsendem Druck bei um so höherer Spannung; anscheinend ist dieser Wechsel in der Dissoziation der Mol. in Atome begründet. — Möglicherweise bildet die elektrodenlose Entladung als Quelle scharfer Linienemission ein Mittel zur Messung von Spektren isotoper Elemente. (Physical Review [2] 19. 470–77. Kingston, Queens Univ.) FRANKENBURGER.

M. Born und E. Brody, *Zur Thermodynamik der Krystallgitter*. II. (L vgl. Ztschr. f. Physik 7. 217 [1921].) Die in I. aufgestellte Behauptung, daß das Grüneisensche Gesetz $\alpha = k \cdot c$ bei tiefen Temp. ungültig ist, fällt bei genauer Durchrechnung weg. Die aus der Gitterenergie berechnete Kompressibilität von KCl- u. NaCl-Krystallen stimmt mit der beobachteten überein, wenn zwischen den Ionen außer den Coulombschen noch mit zehnter Potenz des Abstandes abnehmende Kräfte wirken; sie sind anziehend zwischen gleichartigen Ionen, abstoßend u. ca. zweimal stärker zwischen den ungleichartigen. Unter dieser Annahme können die Reststrahlwellenlängen ermittelt werden; nach FÖRSTERLING (Ann. der Physik [4] 61. 577; C. 1920. III. 23) korrigiert, stehen sie im Einklang mit den beobachteten. Für γ von MIE u. GRÜNEISEN liefert die Theorie zwei Grenzwerte für tiefe u. hohe Temp., zwischen denen der für gewöhnliche Temp. gefundene Wert liegt. Diese Temperaturabhängigkeit von γ zeigt, daß die Annahme einer monochromat. Eigenfrequenz für die Theorie der Ausdehnung nicht ausreicht. (Ztschr. f. Physik II. 327–52. 1922. Göttingen.) BIKEMAN.

E. O. Hulburt, *Erscheinungen in durch elektrische Schwingungen angeregten Gasen*. Vf. untersucht den Einfluß ungedämpfter elektr. Schwingungen auf die Entladungserscheinungen in verd. H_2 , O_2 u. Luft. Die emittierten Spektren (3000 bis 3500 Å.) erweisen sich bei Anregung mit Schwingungen über einen Frequenzbereich von 60 bis $4 \cdot 10^6$ Perioden als identisch. Das Minimumentladungspotential für Elektrodensabstände von 5–30 mm u. Drucke von 1–5 mm Hg erwies sich gleichfalls als unabhängig von der Frequenz u. als identisch mit dem für Gleichstromanregung ermittelten. Theoret. Berechnungen auf Grund dieser Feststellungen erweisen, daß die Auslösung der Entladung durch Zusammenstöße von Elektronen (später erst von Gasionen) mit Gasmolekülen erfolgt. Die Dauern der Einzelentladungen wurden mittels eines rotierenden Spiegels bestimmt u. für Frequenzen bis zu 10^6 Perioden Aufspaltung der Leuchterscheinung erzielt, bei höheren Frequenzen verschwammen die Einzelentladungen gegenseitig, was vielleicht an der Vers.-Anordnung liegt; bei gedämpften Schwingungen änderte sich, wie zu erwarten, die Farbe der Entladung mit der Spannung. (Physical Review [2] 20. 127–33. 1922. Iowa Univ.) FRANKENBURGER.

Jean Timmermans, *Untersuchungen über die Einwirkungstemperaturen organischer*

Substanzen. VII. (VI. vgl. TIMMERMANS u. MATTAAR, Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 213; C. 1921. III. 1266.) Die Messungen wurden mittels der alten Flüssigkeitsthermometer des Vfs. oder eines Thermoelements mit Millivoltmeter, das die Ablesung von 0,25° ermöglichte, ausgeführt.

Substanz	Kp. °	E. °	Substanz	Kp. °	E. °
Trimethyläthylmethan	49,7 ± 0,02	— 98,2	C ₅ H ₁₁ · CO · CHOH ·		
Pentamethyläthan	80,75	— 25,0	C ₅ H ₁₁	—	— 16,1
Methyl-2-propen . . .	—	— 139,0	Methylbenzylketon	—	— 15,4
Methyl-2-penten-2 . .	66,9 ± 0,2	— 134,7	n-Propylformiat	81,2 ± 0,1	— 92,9
(CH ₃) ₂ C · C ≡ CH . . .	37,75	— 81	n-Butylformiat . . .	106,8 ± 0,05	— 90,0
Äthylen, asymm. (?) . .	77,9 ± 0,05	— 110,2	Isobutylformiat . . .	97,7 ± 0,02	— 95,3
Cyclopentan	—	— 93,3	Isopropylacetat . . .	88,85 ± 0,15	— 73,4
Methylecyclopentan . .	—	— 140,5	n-Propylpropionat . .	123,4 ± 0,1	— 75,9
Äthylecyclopentan . . .	—	glasig	Isobutylpropionat . .	138,0 ± 0,25	— 71,4
n-Propylecyclopentan . .	—	— 121,7	Äthylbutyrat	121,7 ± 0,02	— 97,9
n-Butylecyclopentan . .	—	— 112,1	n-Propylbutyrat . . .	143,8 ± 0,05	— 95,2
CH ₂ Br · CHBr ₂	74,0 (15 mm)	— 35,5	n-Butylbutyrat	166,4 ± 0,1	glasig
CH ₂ Cl · CH ₂ Br	153,2	— 74,4	Methylisobutyrat . . .	92,55	— 84,65
Dibrompropan-1,3 . . .	166,95 ± 0,1	— 36,2	Äthylisobutyrat . . .	111,0 ± 0,1	— 88,2
Dichlorbutan-1,4 . . .	—	— 38,7	Isobutylisobutyrat . .	148,65 ± 0,15	— 80,65
Dibrombutan-1,4 . . .	—	— 21,1		199,5 ± 0,5	
Dijodbutan-1,4	—	+ 5,9	Caprylester	(63 mm)	— 44,75
Dibrompentan-1,5 . . .	—	— 40,0	Pelargylester	126,4 (58mm)	— 44,45
CHBr = CClBr (cis oder trans)	—	— 80,0	Laurinsäureester . . .	190 ± 1	— 10,65
n-Hexylalkohol	155,8 ± 0,2	— 51,6	Triacetin	200 (130 mm)	glasig
n-Heptylalkohol	174,0 ± 0,05	— 34,6	Tributylin	235 (99 mm)	
n-Octylalkohol	194,0 ± 0,15	— 16,3	Bernsteinsäureester . .	217,15 ± 0,05	— 21,3
Benzylalkohol	205,78 ± 0,02	— 15,3		235,5 ± 0,5	
Äthyl-n-butyläther . . .	92,7 ± 0,05	glasig	Citronensäureester . .	(150 mm)	glasig
Methyl-n-octyläther . . .	—	— 56,5	Phthalsäureester . . .	—	"
n-Amyläther	138,0 ± 0,05	— 69,0	Benzoesäureester . . .	133,0 ± 0,5	
Formaldehyddi-n-butylacetat (?) . .	179,4 ± 0,2	— 58,1	(15 mm)	— 34,6	
Triäthylorthoformiat . .	—	— 76,1	Methylchloracetat . . .	131,5 ± 0,3	— 32,65
n-Butylaldehyd	75,7 ± 0,2	— 99,0	Trichloracetat	153,8 ± 0,05	— 17,5
iso-Butylaldehyd	—	— 65,9	Chlorkohlensäureester	95 ± 0,5	— 80,6
Crotonaldehyd	104,0 ± 0,1	— 76,5	Methylbenzylanilin . .	239 ± 1	+ 9,2
Acrolein	52,1	— 87,7	Benzylcyanid	233,9 ± 0,2	— 23,8
Furfurol	77,0 (37 mm)	— 38,7	Acrylsäurenitril	77,5—79	— 82+1
Methyl-n-hexylketon . . .	—	— 21,6	n-Butylsulfid	—	— 79,7
Methyl-n-nonylketon . . .	228,0 ± 0,1	+ 12,1	Allylsulfid	—	ca. — 83
Methylheptanon	96,6 (61 mm)	— 67,3	CS(SCH ₃) ₂	—	— 6,3

Eine Verb. mit einer besonders langen n. KW-stoffkette schm. bei +117°, unabhängig von ihrer chem. Funktion. — Bei nicht substituierten Verbb. wird anders wie bei hydroxylierten oder NH₂-Verbb. der F. regelmäßig niedriger, u. zwar entsprechend ihrer Funktion, indem Verbb. C₃₀ um +65°, Verbb. C₁₆ um +20°, Verbb. C₈ um —45° schm. — Bei hydroxylierten oder NH₂-Verbb. schwankt der F. unabhängig von der Art der untersuchten Verbb., aber so, daß der F. immer beträchtlich höher ist als der der vorhergehenden Gruppe. — Wenn man die unteren Grenzen der verschiedenen homologen Reihen erreicht, so geht der F. im allgemeinen durch ein Minimum, um wieder anzusteigen u. F.F. zu geben, die sehr stark von dem Anfangs-F. der Reihen abweichen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 389—97. Brüssel, Univ.)

BUSCH.

Herbert Fischer, Über Entladungsvorgänge in Gasen bei Anwendung von Teslaströmen. Ist ein Ozonisorator mit Teslaströmen betrieben, so entsteht O₃, u.

zwar mit besserer Ausbeute, wenn die Sendeenergie wächst, der Elektrodenabstand u. die Gasströmungsgeschwindigkeit sinken. Ist die Stromstärke 0,09 Amp., die effektive Spannung 500 Volt u. der Elektrodenabstand 3,5 mm, so enthält die mit der Geschwindigkeit 60 Liter/Std. den Ozonisorator verlassende Luft ca. 10,3 g O₃ pro cbm. Glas- u. Aluminiumozonisatoren sind beinahe gleichwertig, die aus Messing liefern außerdem kleine O₃-Mengen. Neben dem O₃ bildet sich in O₃-N₂-Gemischen auch N₂O₅, am besten (0,003 g HNO₃ pro cbm), wenn gleiche Voll. von O₃ u. N₂ der Entladung ausgesetzt werden. Auch die N₂O₅-Konz. wächst mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit. Beim Durchleiten von O₃ durch 0,05-n. KOH zerfällt ca. 30% O₃; deshalb muß N₂O₅ aus dem Reaktionsprod. in W. aufgenommen werden. — Bei der Teslaentladung in N₂, H₂ u. Ar wurden nur Leuchterscheinungen beobachtet. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 74—89. Charlottenburg, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

T. Batuecas, *Über die Kompressibilität einiger Gase bei 0° und unterhalb einer Atmosphäre und ihre Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz* (Vgl. Hely. chim. Acta 5. 532; C. 1922. III. 1151.) Vf. berichtet nochmals über seine Messungen an N₂O, NO u. CH₃OCH₃. N₂O wurde aus salzsaurem Hydroxylamin mit NaNO₂ u. für eine zweite Versuchsreihe durch Hitzezers. von NH₄NO₃ hergestellt. Als Mittel von 6 Serien ergibt sich für die Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz $1 + \lambda = 1,00739$. Das Mol.-Gew. (berechnet mit dem Werte 1,9778 für das Gew. des Normalliters) = 44,05 u. daraus das At.-Gew. für N = 14,002. Der Kompressibilitätskoeffizient bei 0° u. 1 At. = $97,8 \cdot 10^{-6}$. — NO u. (CH₃)₂O konnten nur auf eine Art u. Weise dargestellt werden. NO aus einer 25%igen NaNO₂-Lsg. in konz. H₂SO₄ durch Red. mit Hg nach GUYE u. DAVILA (Mém. Soc. Phys. et Hist 35. 615. [1908].) Als Mittel von drei Serien ergibt sich für $1 + \lambda = 1,00112$. Das Mol.-Gew. (aus dem Normallitergew. = 1,3402) = 30,006, daraus das At.-Gew. für N = 14,006. Der Kompressibilitätskoeffizient = $14,7 \cdot 10^{-6}$. — (CH₃)₂O wurde aus CH₃OH u. konz. H₂SO₄ nach LEDUC (Recherches sur le gaz. 72. [1898]) u. G. BAUME (Journ. de Chim. physique 6. 45; C. 1908. I. 1141) dargestellt. Als Mittel aus vier Meßreihen ergibt sich für $1 + \lambda = 1,02540$. BAUME fand hierfür den Wert 1,02728. Unter Zugrundelegung des Normallitergew. von 2,1096 durch BAUME ergibt sich für das Mol.-Gew. = 46,113 u. für das At.-Gew. C = 12,033. Auf Grundlage des Wertes $1 + \lambda = 1,02728$ ergäbe sich C = 11,992. Vf. stellt dann noch eine Hypothese auf, die sich auf seine Erfahrungen mit Methyläther u. auf die JAQUEROD u. SCHEUERS mit SO₂ stützt u. die den systemat. Fehler, der durch die Adsorption an der Glasoberfläche des Meßapp. entsteht, zur Erklärung der Diskrepanz zwischen direkten u. indirekten Meßresultaten heranzieht. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 441—58. 1922. Ginebra.)

SCHMELKES.

E. K. Rideal, *Kontaktkatalyse*. Kurze Übersicht über den derzeitigen Stand der Theorien u. Verss. zu obigem Thema. (Chemistry and Ind. 42. 614.) BEHELLE.

J. Salkind, *Über die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen*. Vf. untersuchte die Geschwindigkeit der Anlagerung von H₂ an substituierte Butindiole, (Tetramethyl-, Tetraphenyl-, Dimethyldiäthylbutindiol) u. an Phenylacetylen, wobei kolloidales Pd als Katalysator diente. Wie die Verss. ergaben, erfolgt die Addition des H₂ an die C₃H₂-Derivate im allgemeinen nicht nach der für die Rkk. 1. Ordnung geltenden Gleichung, vielmehr ist der Mechanismus bei diesen Rkk. ebenso verwickelt wie bei denjenigen, die unter dem Einfluß biol. Katalysatoren verlaufen (z. B. bei der Inversion von Saccharose in Ggw. von Invertin). Wie bei diesen Vorgängen muß man auch bei jenen die B. von Zwischenprodd. annehmen, wenn auch die Frage, ob es sich dabei um die Entstehung von chem. Verbb. oder um Adsorptionserscheinungen handelt, unentschieden bleibt. Wahrscheinlich findet bei der heterogenen Katalyse zunächst Adsorption statt; weiterhin können sich dann

aber auch unbeständige chem. Verbb. bilden, weil es sonst unverständlich bleibt, weshalb Acetylderivv. von verschiedenem chem. Charakter (Glykole, KW-stoffe) bei der Anlagerung von H_2 ein so abweichendes Verh. zeigen. Auch die chem. Natur des Katalysators ist von maßgebendem Einfluß, da kolloidales Pt, wie bereits bekannt, anders wirkt als Pd. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 177—91.) BÖTTGER.

J. Clarens, *Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus katalytischer Reaktionen. Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Metalloxyde.* Der Verlauf der Zers. wurde manometr. gemessen. Er hängt in erster Linie vom physikal. Zustand des Katalysators (Cu, Mn, Fe) ab. Kolloidaler Zustand bedeutet nicht notwendig eine Zunahme der Aktivität. Aus Messungen der Halbwertszeit ergibt sich, daß nur der adsorbierte Anteil zers. wird; seine Menge hängt naturgemäß von dem im Verlauf der Rk. veränderlichen Konz. von H_2O_2 u. Katalysator ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 280—93.)

RICHTER.

Wallace H. Carothers und Roger Adams, *Platinoxid als Katalysator bei der Reduktion organischer Verbindungen. II. Reduktion von Aldehyden. Aktivierung des Katalysators durch Salze gewisser Metalle.* (I. vgl. VOORHEES u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1397; C. 1922. III. 1369.) Pt-Schwarz aus Platinoxid, das aus absol. reiner H_2PtCl_6 dargestellt ist, verliert beim Schütteln mit Benzaldehyd in einer H_2 -Atmosphäre rasch die Wirksamkeit; nur durch häufige Reaktivierung kann man die Rk. zu Ende führen. Durch Zusatz von 4:1000000 Tln. Fe in Form von $FeCl_2$ oder $FeCl_3$ wird die Geschwindigkeit der Red. stark beschleunigt. Bei der Unters. der Wrkg. von verschiedenen Mengen von $FeCl_2$ u. $FeCl_3$ bei der Red. von Benzaldehyd, sowie von $FeCl_2$ bei der Red. von Heptaldehyd ergab sich, daß das Optimum ungefähr bei einer Konz. von 0,0001 Mol. auf 100 ccm der Reaktionsmischung liegt. Ist die Konz. des $FeCl_2$ höher, so wird die Geschwindigkeit der Red. herabgesetzt, andererseits geht sie leichter über die Alkoholstufe hinaus. $FeCl_3$ wird immer erst zu $FeCl_2$ reduziert, bei größerer Konz. bemerkt man zuerst eine langsamere Red. — Die Inaktivität des reinen Pt führen Vff. darauf zurück, daß es durch den Benzaldehyd sogleich des für die Wrkg. nötigen O beraubt wird. — Bei Anwendung von 0,23 g Katalysator + $FeCl_2$ konnten Vff. 21,2 g Benzaldehyd in 20—25 Min. zum Alkohol reduzieren. In einem anderen Fall reduzierten sie 100 g Aldehyd mit 0,025 g Katalysator in 4 Stdn. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1071—86. Urbana [III.]

SONN.

B. Anorganische Chemie.

Max E. Lemberg, *Beiträge zur Konstitution der Hydrate. I. Zur Systematik der Hydrate salzartiger Verbindungen.* Ein Atom oder Radikal kann von 2, 3, 4, 6, 8, 12 bezw. 20 anderen untereinander gleichen Radikalen umgeben werden, damit es völlig symmetrisch erscheint; deshalb sind nur diese Zahlen, als Koordinationszahlen in der Hydratreihe möglich; in abweichenden Hydraten sind wie Kation, so auch das Anion hydratisiert. Die Abhängigkeit der Hydratation des einen Ions vom gepaarten gehorcht dem „Konkurrenzprinzip“ FAJANS (Naturwissenschaften 9. 729; C. 1922. I. 165): F' zieht z. B. das Hydratwasser stärker an, als alle einwertigen Kationen außer Li' u. als große zweiwertige Kationen; $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ ist beständiger als $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ usw. — Bei der systemat. Durchsicht der Hydrate von Chloriden, Sulfaten u. Nitraten ergibt sich, daß 6 fast ausnahmslos die maximale Koordinationszahl der Kationen darstellt. Cl' ist in festem Zustande nicht hydratisiert, was daraus erhellt, daß seine Salze mit größeren u. folglich weniger „konkurrenzfähigen“ Kationen K' , NH_4' , Rb' , Cs' , Cu' , Ag' wasserfrei sind. Darum sollen Chloride höchstens 6 Krystallwassermoll. enthalten; im mit 8 bezw. 12 H_2O kristallisierenden $MgCl_2$ u. im $ThCl_4 \cdot 8$ (oder 9) H_2O müßte man freilich eine 6 überschreitende Koordinationszahl des Kationen annehmen. SO_4'' , wie aus der

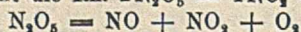
Existenz der Hydrate $H_2SO_4 \cdot H_2O$ u. $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ folgt, kann die Koordinationszahlen 0, 1 u. 2 haben, den maximalen Hydraten kommen also die Zuss. $Me_2SO_4 \cdot 14H_2O$, $MeSO_4 \cdot 8H_2O$, $Me_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ u. $Me(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ zu. Auch hier bilden $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ u. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$ Ausnahmen, die durch erhöhte Koordinationszahlen der Katione erklärt werden dürften. NO_3' hält nur $1H_2O$ fest, so daß die maximal hydratisierten Nitrate sind: $MeNO_3 \cdot 7H_2O$, $Me(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$, $Me(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ u. $Me(NO_3)_4 \cdot 10H_2O$. Die Enneahydrate von zweiwertigen Metallnitraten (vgl. FUNK, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 20. 393; C. 99. II. 10) sollen später diskutiert werden. Auch OH' lagert $1H_2O$ an, die experimentellen Angaben aber über die Hydratbildung der Basen sind zu unvollständig; dasselbe gilt auch für die Säuren. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 101—46. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

Alfred Starke, Ozondarstellung mit hochfrequenten Wechselströmen. Es wurde untersucht, ob sich durch Erhöhung der Wechselstromfrequenz bis $\nu = 10000$ die theoret. mögliche vermehrte Energieaufnahme einer Ozonröhre ohne Schaden für die Energieausbeute, die Ozonkonz. u. die Betriebssicherheit des Rohres erreichen läßt. Wie die Verss. ergeben, kann bei Anwendung der Frequenz 10000 bei gleichbleibender Spannung mit dem gleichen Rohr etwa die 200-fache Menge O_3 , wie mit der Frequenz 50 erzeugt werden. Ein ungünstiger Einfluß der hohen Frequenzen auf die Energieausbeute, die Ozonkonz. u. die Betriebssicherheit der Röhre ließ sich nicht feststellen, wohl aber ließ sich ein leichter Einfluß der Frequenz auf den Leistungsfaktor nachweisen, der bis zur Frequenz 3200 anstieg, um dann wieder etwas zu fallen. Benutzt wurde eine für hohe Frequenzen elektr. günstigere Form der Ozonröhre. Die hohen Anlagekosten für größere O_3 -Anlagen werden, wie eine Kalkulation ergab, durch die Anwendung hoher Frequenzen wesentlich vermindert, u. der Einfluß dieser Kostenverminderung auf die Gesamtgestehungskosten von 1 kg O_3 tritt besonders dann hervor, wenn die Energiekosten niedrig sind u. gegenüber den Kosten für Amortisation u. Verzinsung der Anlage stark zurücktreten. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 358—64. Danzig-Langfuhr.)

BÖTTGER.

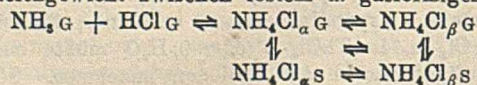
M. Bodenstein, Der Zerfall des Stickstoffpentoxyds. Die von DANIELS u. JOHNSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 70; C. 1921. III. 89) beobachtete Zunahme der Konstante (erster Ordnung) des N_2O_5 -Zerfalls bei geringsten Drucken wird dadurch erklärt, daß hier nicht die Rk. $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$, sondern



sich vollzieht, weil die Oxydation des NO bei großen Verdünnungen nur sehr langsam erfolgt (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 68; C. 1922. III. 231). Aus zwei N_2O_5 -Moll. entstehen also 6 Moll. (nicht 5), deshalb ist die Konstante mit $\frac{5}{6}$ zu multiplizieren, da schließt sie sich den Konstanten bei höheren Konz. vollkommen an. Der Zerfall ist also tatsächlich monomolekular; der die Geschwindigkeit bestimmende Vorgang ist deshalb $N_2O_5 = N_2O_5 + O_2$. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 51—54. Hannover, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

A. Smits, Das Ammoniumchloridproblem. Nach Verss. von Vf. u. BAKER (Journ. Chem. Soc. London 65. 615 [1894]) verläuft die Dampfdruckkurve für intensiv getrocknetes, nicht dissoziiertes NH_4Cl nur wenig unterhalb der von feuchtem NH_4Cl . Das kann durch die Theorie der Allotropie erklärt werden. Wie für NH_3 , so nimmt Vf. auch für NH_4Cl verschiedene Mol.-Typen an, akt. NH_4Cl_α u. inakt. NH_4Cl_β , d. h. NH_4Cl_α dissoziiert im Gaszustand in NH_3 u. HCl u. NH_4Cl_β nicht. Ferner wird angenommen, daß die inakt. Komponente die flüchtigere ist. Das heterogene Gleichgewicht zwischen festem u. gasförmigem NH_4Cl wird dargestellt durch:



Im feuchten Zustand ist das Gleichgewicht in der Gasphase vermutlich zur akt. Seite verschoben, was sich in der festen Phase durch die größere Flüchtigkeit der β -Komponente ergibt. Unter der Annahme, daß durch starkes Trocknen das Gleichgewicht nach der β -Seite verschoben wird, so daß $(\text{NH}_4\text{Cl})_\beta$ trocken $>$ $(\text{NH}_4\text{Cl})_\alpha$ feucht u. auch $(\text{NH}_4\text{Cl})_\beta$ trocken $>$ $[(\text{NH}_4\text{Cl})_\alpha + (\text{NH}_3) + (\text{HCl})]$ feucht, muß der Dampfdruck von trockenem NH_4Cl größer sein als der von feuchtem. Vf. schreibt die geringe Abweichung der aus Dichtebest. gefundenen Dampfdruckkurven zufälligen Umständen zu. Beim Kalomel, das ein ähnliches chem. Verb. zeigt wie NH_4Cl — nur ist hier die α -Komponente die flüchtigere — haben die Dampfdruckkurven einen der Theorie entsprechenden Verlauf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 826—29. Amsterdam.)

JOSEPHY.

Camille Gillet, *Saure Reaktionen der Ammoniumsalze gegen Lackmus*. Die Beobachtung von REICHARD (Chem.-Ztg. 27. 1105; C. 1903. II. 1411), daß Lsgg. reiner NH_4 -Salze blaues Lackmuspapier nicht röten, daß aber das mit den Salzen getränkte Papier beim Trocknen an der Luft rot wird, beruht darauf, daß Lackmus einen roten sauren Farbstoff enthält, dessen Alkalisalze blau sind. Das gewöhnliche blaue Lackmuspapier enthält das K-Salz, in Ggw. eines Überschusses an NH_4 -Salz bildet sich ein Gleichgewicht u. eine Verb. mit NH_4 u. K-Salz in Lsg. Beim Trocknen verflüchtigt sich das NH_3 , bei starkem Verd. findet Dissoziation statt, das NH_3 geht auch hier weg u. der rote Farbstoff erscheint wieder. Dieselbe Erscheinung läßt sich auch bei anderen Farbstoffen beobachten. Die Farbenänderungen beruhen auf einer Hydrolyse der NH_4 -Salze u. einem Freiwerden von NH_3 , die freiwerdende Säure ist nicht imstande, das im Papier verbleibende KCl zu zersetzen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 68.)

SÜVERN.

C. A. Crommelin, *Über die Reinigung des Neons und über eine neue Bestimmung der kritischen Temperatur des Neons*. Ein App. wird beschrieben, in welchem Ne mittels fl. H_2 erstarrt u. durch fraktionierte Verdampfung von den Verunreinigungen befreit wird. Best. der krit. Temp. ergab $-228,71^\circ$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 814—17. Leiden)

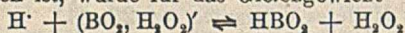
JOSEPHY.

Wertenstein und Jedrzejewski, *Über die Verdampfung des Kohlenstoffs*. Die Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit des C erfolgte bei den Verss. der Vf. durch das Erhitzen eines Kohlefadens im Vakuum u. Best. der Abnahme seines Gewichts u. Durchmessers. Die Temp. wurden aus der Strahlungsintensität berechnet. Vf. leiten eine Formel ab, derzufolge zwischen $\log m + 1,25 \cdot \log T$, wo m die Verdampfungsgeschwindigkeit bei der absol. gezählten Temp. T ist, u. $1/T$ eine lineare Beziehung besteht, u. finden diese Beziehung in dem Intervall 2800° u. 3500° absol. gut bestätigt. Sie lautet dann $\log m + 1,25 \log T = 14,13 - 47000/T$. Unterhalb 2800° ist die Übereinstimmung weniger gut, wahrscheinlich weil die Zerstäubung erst oberhalb dieser Temp. gegenüber der Verdampfung vernachlässigt werden kann. Für diese Deutung spricht der Umstand, daß oberhalb 2800° der C-Beschlag eine deutlich kristalline Beschaffenheit mit trigonaler Symmetrie aufweist. Als absol. Kp. des C berechnet sich die Temp. 5100° (absol.), die also weit oberhalb derjenigen der positiven Kohle liegt; für die auf den absol. Nullpunkt bezogene Sublimationswärme ergibt die Rechnung $\lambda_0 = 216000$ cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 316—19.)

BÖTTGER.

Heinrich Menzel, *Zur Kenntnis der Perborate. Über die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Borsäure und Borationen und über die Affinitätsgröße der Perborsäure*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 100. 276; C. 1923. I. 1480.) Der Zustand der H_2O_2 u. Borsäure bzw. Borsäuresalze enthaltenden Lsgg. wurde mittels Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits-, Verteilungs- (mit $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{OH}$) u. colorimet. Messungen untersucht. Die Gefrierpunktniedrigungen der Lsgg. von $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{BO}_3$ setzen sich aus den der Komponenten zusammen, so daß die Existenz einer Perborsäure nicht

nachgewiesen werden kann. Dasselbe Resultat liefern die Leitfähigkeitsmessungen zwischen verzinnnten Elektroden. Die Leitfähigkeit von KBO_3 u. $K_2B_4O_7$ -Lsgg. wird, namentlich bei kleineren Verdd., durch H_2O_2 -Zusatz herabgesetzt. Die Gefrierpunktserniedrigungen der $H_2O_2 + NaBO_3$ -Lsgg. sind kleiner, als die nach der Additivität zu erwartenden; bei $H_2O_2 + KBO_3$ -Lsgg. sind sie kleiner, als die von den KBO_3 -Lsgg. allein bewirkten; hier muß also außer einer H_2O_2 -Anlagerung noch eine Polymerisation statthaben. Die Gefrierpunktserniedrigungen der $K_2B_4O_7 + 2H_2O_2$ -Lsgg. liegen nahe zu denen der $K_2B_4O_7$ -Lsg. allein; die der $K_2B_4O_7 + 4H_2O_2$ -Lsg. zu den für die $K_2B_4O_7 + 2H_2O$ additiv berechneten; das macht wahrscheinlich, daß jedes HB_3O_4' ein H_2O_2 komplex bindet. — Die Verteilungsverss. unter wss. Lsgg. u. $C_5H_{11}OH$ wurden bei 0° ausgeführt. W. enthält 6,88 mal mehr H_2O_2 als $C_5H_{11}OH$. Der Zusatz von KBO_3 (1 Mol. auf 1 Mol. H_2O_2) erniedrigt die Konz. im Alkohol; bei der Konz. von KBO_3 u. H_2O_2 0,05 Mol. (in W.) soll etwa die Hälfte H_2O_2 mit Borat gebunden vorliegen. Ist auf 1 Mol. H_2O_2 2 Mol. KBO_3 genommen, so beträgt der gebundene Bruchteil H_2O_2 bei 0,05 mol. 40% des gesamten, bei 0,2 mol. Konz. sogar 61% vom Gesamt- H_2O_2 , also wesentlich mehr, als 1 H_2O_2 auf 1 BO_3' . Die Zerfallskonstante des Perborations $K_{z1} = \frac{[BO_3'] \cdot [H_2O_2]}{[(BO_3, H_2O_2)']}$ berechnet sich daraus zu $2,4 \cdot 10^{-2}$ (0°). Diese Konstante verhält sich zur Zerfallskonstante der freien Perborsäure, wie die Dissoziationskonstante der Borsäure zu der der Borsäure: die beiden Verhältnisse sind $\frac{[BO_3'] \cdot [(HBO_3, H_2O_2)]}{[HBO_3] \cdot [(BO_3, H_2O_2)]}$. Da nun die freie Perborsäure nicht meßbar vorhanden ist, wurde für das Gleichgewicht



eine scheinbare Dissoziationskonstante der Perborsäure aufgestellt $\frac{[H'] \cdot [(BO_3, H_2O_2)']}{[HBO_3] \cdot [H_2O_2]}$

u. zu $1,7 \cdot 10^{-8}$ (18°) berechnet. Die colorimetr. Messung der $[H']$ mit Phthaleinfarbstoffen ergab für diese Größe in verdd. Lsgg. $2 \cdot 10^{-8}$; die konzentrierteren $Na_2B_4O_7$ (0,2 mol.) + H_2O_2 (0,8 mol.)-Lsgg. sind viel saurer, als dieser Konstante entspräche, so daß die nach anderen Methoden nachgewiesenen polymerisierten Säuren stärker, als die HBO_3 u. mit H_2CO_3 (in erster Dissoziationsstufe) vergleichbar sein müssen. Dadurch erklärt sich die CO_2 -Entw. in konz. $Na_2B_4O_7 + NaHCO_3$ -Gemischen bei H_2O_2 -Zusatz (vgl. FOERSTER, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 354; C. 1921. III. 594). (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 402—441. Dresden, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

H. Kamerlingh Onnes und J. Palacios Martinez, *Die Dampfdrucke des Wasserstoffs und neue Bestimmungen in dem Gebiete des flüssigen Wasserstoffs*. Einige Messungen von KAMERLINGH ONNES u. seinen Mitarbeitern an H_2 in der Nähe des Kp. gehen nicht zusammen, wohl weil verschiedene Platinwiderstandsthermometer benutzt waren. Die Vf. messen zwischen $20,63^\circ$ u. $14,10^\circ K.$, namentlich in der Nähe des Kp. mit Hilfe von drei verschiedenen Widerstandsthermometern u. eines Heliumthermometers. Die Platinthermometer werden mit letzterem aufs neue kalibriert; es zeigt sich, daß sie sich bis auf eines verändert haben. Der Kp. des Wasserstoffs ist $20,35^\circ K.$, in Übereinstimmung mit KAM. ONNES u. KEESOM. Messungen mit einem Differentialthermometer (Wasserstoff-Helium) bestätigen die vorhergehenden Resultate bis auf $0,01^\circ$:

T_{He}	p in cm	T_{He}	p in cm
$20,48_7^\circ K.$	78,74	$16,49_1^\circ K.$	19,17
19,65 ₂	61,10	14,10 ₃	5,95
18,02 ₉	35,18		

Karl Nischk, *Studien über Umsetzungen zwischen Metallen oder Metalloxyden und Kohlenstoff*. Durch die Unters. sollten die Umsetzungen und Gleichgewichtszustände klargestellt werden, die eintreten, wenn man je zwei Metalle oder Metalloxyde zusammenschmelzt, so daß ein Vergleich des Verwandtschaftsgrades der einzelnen Metalle zum C möglich ist. Die charakterist. Vertreter der Metalle jeder einzelnen Gruppe des period. Systems (mit Ausnahme der Alkalimetalle) wurden dabei benutzt; die Unters. beginnt sonach mit den Erdalkalimetallen u. schreitet bis zu den Nichtmetallen (B, Si) fort. Zur graph. Darst., mittels deren die bei einer chem. Rk. auftretenden Gleichgewichte veranschaulicht werden, diente das gleichseitige Dreieck u. bei quaternären Systemen das Tetraeder, an dessen Ecken die reinen Komponenten stehen, während seine Kanten den binären, seine Flächen den ternären Gemischen entsprechen; letztere umschließen das Gebiet der quaternären Gemische. Um die Metalle auf ihren Verwandtschaftsgrad zum C im Vergleich zu demjenigen zum O zu untersuchen, wurden die Oxyde mit C zusammengeschmolzen. Hierbei zeigte sich, daß man beim Zusatz von Cu zum Reaktionsgemisch einen je nach der Affinität des betreffenden Metalls zu C verschiedenen Prozentgehalt an freiem Metall legiert mit Cu erhält. Ba u. Sr gehen bei der Red. der Oxyde auch bei Ggw. von Cu vollständig in die Carbide über; beim Ca u. Mg läßt sich dagegen noch ein geringer Gehalt dieser Metalle im Cu nachweisen (1,5 bzw. 0,4%) Be u. Al können bis zu mehreren % in Cu gel. neben C bestehen. B, Si u. Ti zeigen noch eine große Affinität zu C, ebenso Cr u. Mo. Mn zeigt zwar auch noch große Verwandtschaft zum C, kann aber, mit Cu legiert, neben C auftreten. Die Neigung zur Carbiddbildung nimmt dann gemäß der Stellung des Metalls im period. System weiter ab u. ist beim Co u. Ni am kleinsten. Die metallreichsten Carbide vom Cr u. Mo sind die Verb. Cr_3C u. Mo_3C . Statt des C wurde (bei den Metallen der Fe-Gruppe) CaC_2 zur Red. verwendet. Es bewährte sich auch gut als Kohlungsmittel, zumal man auch bei Zusatz von Flußspat ein vollkommen geschmolzenes Prod. erhalten kann. Es wird ein Verf. angegeben, um einfach u. billig Be, B, Si u. Ti in Cu einzuführen. Derartige Cu-Legierungen könnten als Zusätze zu Messing, Neusilber, Bronze usw. von Nutzen sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 373—90.)

BÖTTGER.

F. Zwicky, *Die Reißfestigkeit von Steinsalz*. POLANYI (Ztschr. f. Physik 7. 323) zeigte, daß die von der Ionengittertheorie geforderte Reißfestigkeit von Steinsalz viel größer als die tatsächliche ist. Die genaue Berechnung des Vfs. liefert für die erste Größe $2 \cdot 10^{10}$ dyn./qcm, die beobachtete beträgt $5,31 \cdot 10^7$ dyn./qcm. Die Unstimmigkeit kann durch die Berücksichtigung der Wärmebewegung aufgehoben werden; Vf. rechnet die Wrkg. dieser für den Fall eines Paares $Na^+ + Cl^-$ aus u. findet sie ausreichend, um die beobachtete Reißfestigkeit zu erklären. Bei sehr tiefen Temp. soll aber die Festigkeit der Größe $2 \cdot 10^{10}$ zustreben, wenn keine Nullpunktenergie vorhanden ist. Umgekehrt wäre es möglich, aus dem Temperaturkoeffizient der Reißfestigkeit auf das Vorhandensein oder die Nicht-Existenz der Nullpunktenergie zu schließen; die nötigen Experimentalangaben fehlen. (Physikal. Ztschr. 24. 131—137.)

BIKERMAN.

N. Parravano und C. Mazzetti, *Über die Umwandlung von leichter Magnesia in schwere*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 63; C. 1921. III. 901.) Eine bestimmte Umwandlungstemp. des MgO ist nicht sicher bekannt, ebenso wenig der Einfluß von Verunreinigungen. Die Vff. messen die verschiedene Hydratationsgeschwindigkeit von mehr oder weniger hoch u. lange erhitzten *italienischen Magnesiten*. Diese enthalten neben 0,9—3,3% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 1—3% CaO u. stark wechselnde Mengen SiO_2 (bis 10%). Die beobachteten Wasseraufnahmen in Prozenten der theoret. Aufnahme werden als Funktionen der Erhitzungstemp. aufgetragen. Die Hydratationsgeschwindigkeit sinkt mit der Calciniertemp. u.

der Calcinationsdauer, ohne daß sich eine Diskontinuität (Umwandlungspunkt) bemerkbar macht. Zwischen 1000 u. 1100° reagieren MgO u. CaO mit den Verunreinigungen; die entstehenden Silicate u. Aluminate hydratisieren sich schneller u. stärker als MgO u. CaO. Man muß daher schließen, daß weder bei 1600° (LE CHATELIER), noch bei 1100° (CAMPBELL) ein Umwandlungspunkt existiert; die Umwandlung setzt bei 800°, der tiefsten von den Vf. benutzten Calcinationstemp., langsam ein u. wird mit steigender Temp. immer schneller, aber nur bei längerer Erhitzungsdauer deutlich wirksam. Verunreinigungen erleichtern die Umwandlung, entsprechend der Verwandlung von Quarz in Tridymit. — Die instabile, leichte, amorphe Form löst sich vielleicht in der aus den Verunreinigungen gebildeten Schmelze auf u. gibt Lsgg., die in bezug auf die stabile kryst. Form übersättigt sind, so daß diese auskristallisiert. (Annali Chim. Appl. 13. 3—12. Rom, Univ.) W. A. ROTH.

John B. Ferguson, *Die Oxyde des Eisens*. Vf. untersucht das System $Fe-FeO-H_2-H_2O$. Verss. an reinem Fe, Pianodraht u. leicht oxydiertem Fe (98,88%) bei Temp. zwischen 750° u. 980° zeigen, daß die Fe-Phase keinen O₂ unter B. fester Lsgg. aufnimmt. Es wird sogar oxydiertes Fe reduziert. Die Verss. mit Gemischen von viel FeO (78—87%) mit wenig Fe₂O₄ (12—22%) u. Fe-Spuren (1%) zeigen, daß FeO bei höheren Temp. unbeständig ist u. gemäß $4FeO \rightleftharpoons Fe + Fe_3O_4$ zerfällt. Fe₃O₄ löst sich in der FeO-Phase u. setzt die Übergangstemp. herab. Der Quadrupelpunkt des Systems liegt zwischen 526° u. 577°, wahrscheinlich näher der oberen Temp. Zum Schluß erhält Vf. einen Wert für die Gleichgewichtskonstante im System bei 750° nach der Strommethode, der mit den Ergebnissen Chaudrons (Ann. de Chimie 16. 221; C. 1922. III. 116) übereinstimmt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 275—81. Toronto, Univ.) LINDNER.

Frank E. E. Germann, *Thermische Analyse bei tiefen Temperaturen*. Der Inhalt deckt sich mit einer früher referierten (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1466 bis 1469; C. 1923. I. 1069) Arbeit. (Physical Review [2] 19. 623—28. 1922. Boulder, Col., Univ.) RASZFELD.

Lise Meitner, *Das β -Strahlenspektrum von UX₁ und seine Deutung*. Es wird das β -Strahlenspektrum von UX untersucht u. die dem UX₁ gehörenden Linien gemessen; ihre $H\rho$ -Werte, wo ρ der Krümmungsradius (cm) der Elektronenablenkung im magnet. Felde H (GAUSS) ist, betragen 1057, 1028 u. 927; bei $H\rho = 1163$ liegt noch ein verwaschenes Band. Die Energie der die drei scharfen Strahlengruppen auslösenden Strahlungen ist gleich u. gleich der Energie der K _{α} -Strahlung des Th. UX₁ sendet außer der charakterist. Röntgenstrahlung keine γ -Strahlen aus. — Der primäre Vorgang soll die Aussendung von β -Strahlen (1163) aus dem Kern sein, denen eine bestimmte Geschwindigkeit zukommt. Sie regen die K-Strahlung an, die aus den L-, M- u. N-Niveaus die drei anderen Elektrone herauswirft. Alle drei Prozesse spielen sich im selben Atome ab, sonst würde die K-Strahlung auch Pt-Atome ionisieren, zwischen welchen der UX-Nd. eingebettet war (durch elektrolyt. Ausscheidung auf einer Pt-Kathode). (Ztschr. f. Physik 17. 54—66. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BIKERMAN.

Hilda Fonovits-Smerekker, *Die Zahl der von einem α -Teilchen von RaC erzeugten Ionenpaare*. Die Zahl n der Ionenpaare, die von einem α -Teilchen erzeugt werden, ist bisher nur auf indirektem Wege ermittelt worden. Die erhaltenen Werte weichen sehr ab u. stimmen nur in der Größenordnung überein. Vf. bestimmt die Zahl der Ionenpaare pro α -Partikel für RaC in Luft auf direktem Wege. Es wird der Sättigungsstromwert i einer mit RaC aktivierten Metallfolie gemessen u. das Ra-Äquivalent der Folie durch Vergleich mit einem Standardpräparat nach der Strahlenmethode bestimmt. Aus $i/v = \frac{1}{2} Zne$ folgt $n = 2(i/rZe)$.

Z ist die Anzahl der von 1 g Ra pro Sek. ausgesandten α -Teilchen, e das Elementarquantum der Elektrizität.

Die Vorverss. werden zusammen mit **B. W. Lawson** ausgeführt. Als Metallfolien dienen kreisförmige Blättchen von 1 cm Durchmesser aus Cu oder Messing. Durch Trübung der Oberflächen werden die n -Werte zu klein, weshalb bei den Hauptverss. nur Au-Folien verwendet werden. Die Folien werden mit Emanation einseitig aktiviert. Die Aktivierung geschieht durch $4\frac{1}{2}$ -std. Exposition, wobei an den Träger des RaC-Präparates negative Spannung angelegt u. die versilberte Boden- u. Mantelfläche des Versuchsgefäßes geerdet wurde. Die Messungen der Sättigungskurven werden frühestens 30 Min., meist $1\frac{1}{2}$ Stdn. nach der Aktivierung also nach Ausschaltung der α -Strahlung des RaA galvanometr. in Plattenkondensator durchgeführt (vgl. FONOVIČS, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 128. 33; C. 1920. III. 399). Der Vergleich des RaC-Präparates mit einem Ra-Standard nach der γ -Strahlenmethode wird mit einem großen Plattenkondensator in Verb. mit einem Wulfschen Elektrometer ausgeführt. Der mittlere Wert aus 15 Messungen für die Zahl der Ionenpaare ist $n = 2,20 \pm 0,02 \cdot 10^5$ (Vf. meint offenbar $2,20 \cdot 10^5 \pm 0,02 \cdot 10^5$. Der Ref.). Der Wert weicht um 7% von der von GEIGER (Proc. Royal Soc. London Serie A. 82. 486; C. 1909. II. 1042) indirekt ermittelten Zahl $2,37 \cdot 10^5$ ab. Mit Hilfe der Geigerschen Beziehung $n = n_0 R_0^{2/3}$ (R_0 ist die Reichweite bei 0°) ermittelt Vf. für alle α -strahlenden Substanzen die Zahl n . Der kleinste Wert $1,16 \cdot 10^5$ ergibt sich für U, der größte Wert $2,54 \cdot 10^5$ für ThC'. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 131. IIa. 355—63. Inst. f. Radiumforsch.) LINDNER.

G. Calingaert und **W. J. Boesch**, *Eine Berichtigung des Schmelzpunktdiagramms von Blei-Natriumlegierungen*. Vf. untersuchen das System Pb—Na im Konzentrationsgebiet zwischen 10 u. 25 Gew.% bzw. 51 u. 76 Atom% Na. Sie stellen dabei einige Abweichungen von dem von MATHEWSON (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 50. 172; C. 1906. II. 1175) aufgestelltem Diagramm fest. Die reine Verb., die sich aus den Legierungen mit 58,8—76,6 Atom% Na ausscheidet, ist Na_3Pb_2 u. nicht Na_3Pb . Diese Verb. bildet nicht nur mit Na_4Pb sondern auch mit $NaPb$ feste Lsgg. Bei Legierungen mit 58,8—71,4 Atom% Na tritt bei Abkühlen auf 182° die neue Verb. Na_2Pb anf, während Na_3Pb_2 verschwindet. Es treten demnach die reinen Verbb. $NaPb$ (F. 366°) Na_3Pb_2 (F. 400°) u. Na_2Pb (F. 182°) auf. *Eutektika* beobachten Vf. bei 327° $NaPb + Na_3Pb_2$ u. bei 372° $Na_2Pb_2 + Na_4Pb$. *Feste Lsgg.* werden zwischen $NaPb + Na_3Pb_2$ (50—52 Atom% Na), $NaPb + Na_3Pb_2$ (70—71,4 Atom% Na) u. $Na_3Pb_2 + Na_4Pb$ (71,4—72,4 Atom% Na) beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1901—04. Cambridge [Mass.]) LINDNER.

T. Batuecas, *Über die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei Gegenwart von Sauerstoff*. Wahrscheinlich sind Spuren von Ozon (u. daneben von Wasserdampf) die Ursache, daß die Oberflächenspannung des Hg in Gasen inkonstant ist, während sie im Vakuum u. in vollständig gereinigtem O_2 konstant bleibt. Der Vf. weist das mit aus $KMnO_4$ entwickeltem, also Spuren O_3 enthaltendem, trockenem O_2 nach. Die Abnahme der Oberflächenspannung wird an ein u. demselben Meniskus bei ca. 16° u. $Atm.$ -Druck verfolgt, wobei recht verschiedene Kurven erhalten werden. Die einfachste Erklärung ist nicht, daß der Ozon das Hg chem. angreift, sondern daß er auf dem Hg kondensiert wird. Wenn POPESCO (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 148; C. 1922. I. 24) auch in reinem Sauerstoff eine zeitliche Abnahme der Oberflächenspannung beobachtet, im Gegensatz zu PALACIOS, so kann der Grund in einen ungenügenden Ausschluß von jeder Spur Ozon liegen. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 259—64. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

Austin Bailey, *Eine Untersuchung über den Einfluß adsorbierter Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Kupferdrahtes*. Vf. untersucht die Frage, ob die Erhöhung des Hochfrequenzwiderstands eines Kupferdrahtes über den theoret. Wert

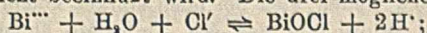
hinaus (berechnet für eine, dem massiven Draht an Widerstand gleiche Oberflächenschicht) in einer Absorption von Gasen in der Drahtoberfläche begründet ist. Vers. mit einer, durch Glühen im Vakuum von Gasen befreiter Drahtschleife erweisen, daß die auf den Drähten gewöhnlich vorhandene Kupferoxydschicht Gase adsorbiert u. hierdurch der Hochfrequenzwiderstand erhöht wird; verhüten ließe sich dies durch Überziehen der Drähte mit einer dünnen Zinnschicht. Einzelheiten des App. siehe Original. (Physical Review [2] 20. 154—65. 1922. Cornell-Un.) FRANKENB.

H. I. Schlesinger und Albert Salathe, *Über die Absorptionsspektren der Nitrosylschwefelsäure sowie der Komplexverbindungen des Kupfersulfates und Eisen(II)-sulfats mit Stickoxyd*. Vff. bestimmen die Absorptionsspektren von Lsgg. der Nitrosylschwefelsäure HSNO_2 in H_2SO_4 verschiedener Konz. Die Nitrosylschwefelsäure wird nach dem Verf. von WEBER (Journ. f. prakt. Ch. [1] 97. 489 [1866]) dargestellt u. sorgfältig mit Eg. u. CCl_4 von den letzten HNO_2 -Spuren gereinigt. Die Messungen werden an 0,1-n. Lsgg. in verd. H_2SO_4 (Konz. zwischen 95,6 u. 39,6%) ausgeführt. Die Spektren zeigen, daß noch nennenswerte Mengen Nitrosylschwefelsäure unzers. bleiben, wenn die H_2SO_4 mit W. auf 50% verd. wird, während bei höheren H_2SO_4 -Konz. relativ große Mengen Nitrosylschwefelsäure anwesend sind. RASCHIG's (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1281; C. 1905. II. 934) Annahme, daß die Säure nur in 80%ig. H_2SO_4 beständig ist u. im Bleikammerprozeß mithin keine Rolle spielt, halten Vff. für widerlegt. Die Absorptionsspektren der Nitrosylschwefelsäurelsgg. zeigen Ähnlichkeit mit denen der entsprechenden HNO_2 -Lsgg., die nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Die Ursache scheint die dehydratisierende Wrkg. der H_2SO_4 zu sein. HNO_2 in konz. H_2SO_4 gibt in erhitzten wie unerhitzten Lsgg. Spektren, die nicht auf Zers. in Nitrosylschwefelsäure schließen lassen. Aus dem Charakter der Absorptionsspektren der Nitrosylschwefelsäure folgern Vff., daß diese Verb. in Lsg. weitgehend als Nitrosulfonsäure vorliegt.

Gemäß der Existenz zweier Komplexe $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ in W. bzw. in konz. H_2SO_4 untersuchen Vff. 0,025-n. FeSO_4 -Lsgg. in H_2SO_4 von Konz. zwischen 93,1% u. 0%. Diese Lsgg. werden durch Lösen des Salzes in wenig W., Auffüllen mit H_2SO_4 bzw. W. zur betreffenden Konz. u. Sättigen der erhaltenen Lsgg. mit NO hergestellt. Die spektroskop. Messungen bestätigen die Existenz zweier Komplexe der Zus. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$. Die eine Verb. ist in Lsgg. mit mehr als 65% H_2SO_4 , das andere in solchen unterhalb 50% existenzfähig. Gleichzeitig untersuchen Vff. die Absorptionsspektren von RASCHIG's *Fe^{II}-nitrosisulfonat*, welches sie aus einer FeSO_4 -Lsg. in 93,1%ig. H_2SO_4 , NaNO_2 u. wenig Hg als Reduktionsmittel herstellen. Die erhaltenen Spektren sind bei gleichen Fe-Konz. völlig gleich, so daß die $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ -Modifikation in konz. H_2SO_4 u. das Nitrosisulfonat ident. sind. Ganz ähnlich stellen Vff. Identität zwischen $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NO}$ u. dem *Cu^{II}-nitrosisulfonat* fest. Eine Unters. der Nitrosisulfonsäure aus NaNO_2 , H_2SO_4 u. Hg zeigt Absorptionsspektren, die denen der $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ -Komplexe in konz. H_2SO_4 sehr ähneln. Vff. nehmen daher an, daß die Nitrosisulfonsäure nur eine unbeständige Lsg. einer analogen Komplexverb. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}$ ist, die allerdings einen sehr hohen Dissoziationsdruck besitzt u. nur entstehen kann, wenn NO im Kontakt mit H_2SO_4 gebildet wird, so daß es im Übersättigungszustand vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1863—78. Chicago [Ill.]) LINDNER.

Karl Jellinek und Walther Kühn, *Über das bei der Hydrolyse des Wismutchlorides entstehende heterogene Gleichgewicht*. Zu den Lsgg. von Bi_2O_3 in 0,1-n. HCl wurden wechselnde Mengen W. gegeben u. nach Einstellung des Gleichgewichts (18—20 Stn. unter Schütteln) der Gesamtwismutgehalt u. der Gesamtchlorgehalt der Lsg. analyt. bestimmt. Bei der Bestimmung des Bi-Gehaltes wurde die Lsg. mit H_2S gefällt, der Nd. mit HCl-haltigem W. gewaschen, getrocknet u. $\frac{1}{2}$ Stde. in einem CO_2 -Strome auf 260—300° zur Entfernung des S erhitzt. HCl wurde nach

MOHR titriert (nach der Abscheidung von Bi_2S_3). Ist die in die Rk. genommene Molzahl Bi_2O_3 (also in der Lsg. u. im Nd. zusammen) kleiner als die Molzahl HCl , so liegt als Bodenkörper nur BiOCl vor; ist Bi_2O_3 mit kleineren HCl -Mengen behandelt, so bildet $\text{Bi}(\text{OH})_3$ den Bodenkörper; die Bi -Konz. in der Lsg. ist dabei so klein, daß man eine colorimetr. Methode (Bi_2S_3) anwenden mußte; der Bodenkörper allein gab nur eine ganz schwache Cl -Rk. mit AgNO_3 . Die Koordinaten des Quadrupelpunktes, bei dem sowohl BiOCl als $\text{Bi}(\text{OH})_3$ als Bodenkörper auftreten, wurden nicht festgestellt. — Zur Ermittlung des Ionengleichgewichts wurden potentiometr. $[\text{Bi}^{+++}]$ gefunden; dabei ergab sich das Bi -Normalpotential gegen die Normal- H_2 -Elektrode zu $+0,226$ Volt. Die $[\text{H}^+]$ konnte nicht potentiometr. bestimmt werden, weil die H -Elektrode sich mit Bi überzog. Da die HCl -Menge viel größer, als die von Bi in der Lsg. war, so wurden $[\text{H}^+]$ u. $[\text{Cl}^-]$ einfach aus dem Gesamtchlorgehalt der Lsg. berechnet unter der Annahme, daß der Dissoziationsgrad der HCl von Bi -Salzen nicht beeinflußt wird. Die drei möglichen Rkk. sind:



$2\text{Bi}^{+++} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Bi}_2(\text{OH})_6\text{Cl} + 5\text{H}^+; \text{Bi}^{+++} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+.$
Da $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$ ist, so verlangt das Massenwirkungsgesetz im ersten Falle die Konstanz des Verhältnisses $[\text{H}^+]/[\text{Bi}^{+++}]$; diese Konstanz wurde annähernd bestätigt. Bei steigender HCl -Konz. steigt die Bi -Konz. in der Lsg. 80mal rascher als die Bi^{+++} -Konz.; das macht die Existenz von komplexen Bismutchlorwasserstoffsäuren wahrscheinlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 337—55. Danzig, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

C. C. Bidwell, *Widerstand und thermoelektrische Kraft von metallischem Germanium*. Die Messungen erfolgten an einem reinen Ge -Stäbchen, als Stromzuführungen dienten Graphitklötze, Thermoelemente zur Temp.-Best. Zwecks Messung der thermoelektr. Kraft wurde mittels ungleichmäßiger Heizung bzw. Kühlung ein Temp.-Gefälle erzeugt. Über u. unter dem Bereich von 125 — 450° ist die thermoelektr. Kraft als lineare Temp.-Funktion, ferner über u. unter dem Bereich von 100 — 600° der Widerstand als Exponentialfunktion darstellbar, was beides für irgendeine Umwandlung des Ge in dem auszunehmenden Temp.-Gebiet spricht. Bei -116 u. 645° zeigt der spezif. Widerstand ein Minimum. — Zusammenfassend wird gezeigt, daß die auf der rechten Seite des period. Systems stehenden Elemente negative Temp.-Koeffizienten ihres hohen Widerstands, die guten, auf der linken Seite stehenden Leiter positive aufweisen. Die Elemente der 4. Gruppe C , Si , Ti , Ge u. Zr nehmen eine Zwischenstellung ein, indem sie ein Widerstandsminimum bei Temp. zeigen, die von sehr hohen für das leichteste zu sehr niedern Werten für das schwerste Element abnehmen. (Physical Review [2] 19. 448—55. 1922. Cornell-Un.)

FRANKENBURGER.

H. Lord y Gamboa, *Gewinnung des im Handelsaluminium enthaltenen Galliums*. Vgl. BOULANGER u. BARDET, C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 718; C. 1913. II. 2031, wo aus 1700 g Al $0,017\%$ Ga gewonnen wurden. Vf. konnte in allen Sorten Al spektroskop. Ga nachweisen (violette Linie $\text{Ga}-\alpha$ in 200 g Al stets zu sehen), im Bauxit ist erheblich weniger Ga enthalten. 200 g Al werden in HCl gel., die Lsg. filtriert, mit H_2S gefällt; das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert, essigsauer gemacht, K -Arsenit u. arsenige Säure zugegeben, u. abermals H_2S eingeleitet, wobei das As_2S_3 alles Ga mitreißt. Der As_2S_3 -Nd. wird in w. Königswasser gel. u. nach Zugabe von starker HCl nochmals mit H_2S gefällt, wobei das Ga in Lsg. bleibt. Aus dem Filtrat wird die Säure abdest., der Rest konzentriert, mit NH_3 versetzt u. aufgekocht: das Ga u. das Fe werden dabei gefällt; die geglähten Oxyde werden gel., das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit KOH gefällt, nach Filtration das $\text{Ga}(\text{OH})_3$ durch NH_3 . Das CuS des ersten H_2S -Nds. enthält ebenfalls etwas Ga . Man löst den Nd. nach gutem Auswaschen in wenig w. HNO_3 , vertreibt die HNO_3 ,

durch H_2SO_4 u. fällt in stark saurer Lsg. mit H_2S , im Filtrat das Ga mit NH_3 . (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 280—84. Madrid, Priv.-Lab.) W. A. ROTH.

C. C. Kiess, *Serien im Bogenspektrum des Molybdäns*. Viele Linien im Spektrum von Mo wurden als Glieder von Serien erkannt. Besonders mehrere Dreiergruppen wurden in Serien eingeordnet. Außerdem wurden Gruppen von 9, 10 u. 13 zusammengehörigen Linien gefunden. (Journ. Franklin Inst. 196. 114.) BISTER.

C. C. Kiess und Harriet K. Kiess, *Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum des Titans*. Vff. beschreiben Regelmäßigkeiten komplexen Typs, die sich in den Linien des Ti-Bogenspektrums finden. Sie decken ähnliche komplexe Gruppen — Multipletts — auf, wie sie CATALAN (Philos. Trans. 223. 146 [1922]; C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1063; C. 1923. III. 8) fand. Die Ti-Multipletts sind durch zwei verschiedene Serien wiederkehrender konstanter Frequenzdifferenz charakterisiert. Die Differenzen 170,1 u. 216,7 verbinden Gruppen von 6 u. 7 Linien, die Differenzen 42,0; 62,3; 81,7 u. 100,2 finden sich bei noch stärker komplexen Gruppen von 11 u. 13 Linien, die den Multipletts des Mn, Cr u. Mo ähneln. Vff. klassifizieren etwa 100 Linien, d. h. 10% der gesamten Linienzahl des Bogenspektrums. Beim Zr haben Vff. ähnliche Multipletts festgestellt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 270—75. Bureau of Standards.) LINDNER.

W. Guertler und A. Schulze, *Die elektrische Leitfähigkeit einiger Gold-Eisen-Legierungen (als Beispiel für das elektrische Verhalten begrenzter Mischkristallreihen)*. Wenn das Gesetz von MATTHIESSEN (vgl. GUERTLER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 54. 58; C. 1907. II. 283) nicht nur für die willkürliche Temperaturstrecke 0—100°, sondern für beliebige Temperaturintervalle gültig ist, so besagt es, daß der Differentialquotient des Widerstandes nach der Temp. wächst innerhalb eines bestimmten Zustandsfeldes in den binären Legierungsreihen der Volumkonz. der Komponenten proportional. Dabei muß aber für die Leitfähigkeit des in fester Lsg. vorliegenden Metalls nicht die Leitfähigkeit desselben in freiem Zustande angenommen werden, sondern die, die das reine Metall hätte, wenn es das Rauggitter des Mischkristalls besäße; diese Größe kann durch Extrapolation gefunden werden. Diese Folgerungen sind an Fe-Au-Legierungen (von 0—40% Au) geprüft u. bestätigt. Die spez. Widerstände zwischen 0 u. 200° können durch eine parabol. Formel dargestellt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 90—100. Charlottenburg.) BIKERMAN.

D. Organische Chemie.

A. Orechow, *Die Theorie der veränderlichen Affinität und ihre Anwendungen in der organischen Chemie*. II. *Anwendung der Theorie der veränderlichen Affinität auf verschiedene Fragen der organischen Chemie*. (I. vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 264; C. 1923. III. 279.) Vf. bespricht unter obigem Gesichtspunkt die Verhältnisse bei den Triarylmethylen u. Tetraarylhydrazinen, die Umagerungen bei den α -Glykolen insbesondere bei den Pinakonen u. die Halochromie der Carbinole. Im Widerspruch zur Theorie steht die Instabilität des Dekaphenylbutans, die schwache Acidität der Triphenylessigsäure u. die Stärke der Bindungen zwischen Alkylen u. N, gemessen an der Zers. a. Amine mittels BrCN. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 292—305.) BEHRLE.

S. Scelba, *Versuch zur Aufklärung der Konstitution des natürlichen Muscarins*. Das aus Agaricus muscarius gewonnene Muscarin gibt nicht die Rk. von ANGELIRIMINI u. dürfte daher nicht als Aldehyd aufzufassen sein. Die bisher dafür angenommene Konst. $HO \cdot N(CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$ erscheint daher sehr zweifelhaft. Bei der Darst. des Muscarins schaltet Vf. vor dem üblichen Reinigungsverf. noch eine Behandlung des alkoh. Pilzextraktes mit Aceton ein, wodurch ein großer

Teil der Proteine, Kohlenhydrate usw. entfernt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 518—20. 1922.)

OHLE.

G. Vavon und D. Iwanoff, *Katalytische Hydrierung und sterische Hinderung. Untersuchung einiger Nonanone*. Die folgenden vier isomeren Nonanone mit wachsender Verzweigung der C-Kette wurden einer vergleichenden Unters. auf ster. Hinderung unterworfen. — *Nonanon-5 (Dipropylacetone)*, $C_8H_{17}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Durch Leiten von Valeriansäuredampf über Thorerde. Kp. 186—187° (korr.), D_4^{15} 0,818, $n_D^{15} = 1,421$. Semicarbazon, F. 89—90°. — *Methyl-3-octanon-4 (Methyläthylpropylacetone)*, $C_8H_{15}\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Aus Methylbutyrylchlorid u. C_2H_5ZnJ . Kp. 174° (korr.), D_4^{14} 0,829, $n_D^{14} = 1,4200$. Semicarbazon, F. 88—90°. — *Dimethyl-3,5-heptanon-4 (Dimethyläthylacetone)*, $C_8H_{15}\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Aus Isovaleriansäure wie oben. Kp. 162° (korr.), D_4^{14} 0,826, $n_D^{14} = 1,4193$. Semicarbazon, F. 83—84°. — *Tetramethylpentanon (Hexamethylacetone, Pivalon)*, $C(CH_3)_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. Aus Pinakolin. Kp. 152° (korr.), D_4^{18} 0,824, $n_D^{18} = 1,4195$. — Die Ketone werden mit Spuren Fe enthaltendem Pt (vgl. FAILLEBIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1077; C. 1923. I. 912) leicht zu den Alkoholen hydriert. Neu sind: *Dibutylcarbinol*, *Methyl-3-octanol-4*, *Dimethyl-3,5-heptanol-4*. Kpp (korr.) 194°; 180°; 171°. D. D. 18 0,823; 0,834; 0,836. $n_D^{18} = 1,4289$; 1,4325; 1,4330. Allophan-säureester: F. F. 158°; 160°; 163°. — Vergleichende Hydrierung (vgl. VAVON u. HUSSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 989; C. 1923. III. 102). Mit Thymol oder o-Kresol als Vergleichssubstanz in Eg. (+ Pt). Verhältnis: 1 Mol. Keton: $\frac{1}{3}$ Mol. der Phenole (da diese zur völligen Sättigung 3,3 Mol. H_2 benötigen). Nach Absorbierung von 1 Mol. H_2 wurde das nicht hydrierte Phenol mit J_2 zurückgemessen. Es ergab sich, daß das Additionsvermögen der vier Ketone in obiger Reihenfolge auffallend stark abnimmt. — Oximbildung. Je 1 Mol. Keton u. NH_2OH, HCl in verd. A. Temp. 0°. Von Zeit zu Zeit wird die gebildete HCl titriert. Die Schnelligkeit der Oximierung nimmt in der obigen Reihenfolge ab, Pivalon bildet kein Oxim. — Die Einw. von Phenylhydrazin ergibt dasselbe Bild. — Die Verss. bestätigen demnach das Gesetz der ster. Hinderung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 453—56.)

LINDENBAUM.

Francis Francis, Cyril Mercer Watkings und Reginald Wilfred Wallington, *Die Zusammensetzung des Paraffinwaxes*. Teil III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1529; C. 1923. I. 1117.) Die früher erhaltenen konstant sd. Fraktionen des Paraffinwaxes wurden nach dem im 1. Teil beschriebenen Verf. mit trockener CO_2 -freier Luft bei 100° oxydiert. Die Fraktion von Mol.-Gew. 450 verhielt sich dabei wie die übrigen Fraktionen u. unterscheidet sich dadurch von dem Dotriacontan von etwa der gleichen Mol.-Größe, das unter diesen Bedingungen nicht verändert wird. Die bei der Oxydation erhaltenen Ausbeuten an Gemischen von Carbonsäuren, Alkoholen u. unveränderten KW-stoffen, sowie ihre FF. sind tabellar. zusammengestellt. Die unverändert gebliebenen KW-stoffe, die sich von den Alkoholen leicht durch ihre sehr geringe Löslichkeit in Aceton abtrennen lassen, zeigten innerhalb der Fehlergrenzen dieselben FF. u. Mol.-Geww. wie die entsprechenden Ausgangsmaterialien, u. die Mischproben zeigten keine F.-Erniedrigung. Vff. nehmen daher an, daß in den vorliegenden 7 Fraktionen einheitliche Substanzen u. keine Gemische vorliegen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2804—10. 1922. Bristol, Univ.)

OHLE.

A. Ogata und M. Okasaki, *Benzalkorksäure und Benzalzelainsäure*. Durch Kondensation von Kork-, bezw. Azelainsäure mit Benzaldehyd mittels Na wurden erhalten: α -Monobenzalkorksäure, $C_{15}H_{18}O_4$, F. 136—138°, α, α' -Dibenzalkorksäure, $C_{22}H_{22}O_4$, F. 223°, α -Monobenzalzelainsäure, $C_{16}H_{20}O_4$, F. 140—142° u. α, α' -Dibenzalzelainsäure, $C_{22}H_{24}O_4$, F. 190—191°. Die Na-Salze verursachen Darmlähmung. (Journ. Pharm. Soc. Japan 497. 41—42.)

DIETZE.

J. Barlot und Panaitopol, Chrommalat und Chromäpfelsäure. In einer Ausbeute von nur 10% kann Chrommalat, $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, aus $\text{Cr}(\text{OH})_3$ u. Äpfelsäure in wss. Lsg. auf dem Wasserbade erhalten werden; es wird durch Aceton oder A. aus seiner Lsg. gefällt. Hierbei erwies sich ein K-Gehalt der Äpfelsäure als störend, der nur durch H_2PtCl_6 in alkoh. Lsg. entfernt werden konnte. Vorteilhafter ist Umsetzung von Bleimalat mit violetter Chromisulfat in Ggw. von Essigsäure auf dem Wasserbade; überschüssiges Pb wird durch H_2S entfernt u. die Lsg. in Aceton eingegossen. Ist frisch gefällt sehr hygroskop., nach dem Trocknen über H_2SO_4 an der Luft haltbar. Graugrüne Kristalle, wl. in k., langsam in h. W. unter Übergang in *Chromäpfelsäure*, $\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_6\text{Cr}_4(\text{OH})_6 + 8\text{H}_2\text{O}$. Zwei saure Funktionen sind mit Methylorange, die übrigen mit Phenolphthalein titrierbar. Die wss. Lsg. ist in der Kälte violett, in der Wärme grün. NH_4SH fällt $\text{Cr}(\text{OH})_3$, KOH u. NH_3 geben eine grüne Färbung, sehr konz. KOH nach Stdn. Fällung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Unterläßt man bei der Darst. von Chrommalat das Einleiten von H_2S , so fällt durch Aceton *chromäpfelsaures Blei*, $\text{Pb}_5[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]_6\text{Cr}_4(\text{OH})_6 + 8\text{H}_2\text{O}$. — Auch die chromäpfelsauren Salze von Tl u. Ba sind l. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 306—11.)

RICHTER.

E. C. Sherrard und G. W. Blanco, Mannose aus Weißfichtenholz. Vf. nehmen an, daß *Mannose* im Weißfichtenholz oder in der daraus gewonnenen Cellulose im Cellulosemol. ähnlich gebunden ist wie ein Teil der Glucose. Da sie aber nicht so ganz fest gebunden ist wie die Glucose, sind Vf. der Ansicht, daß Cellobiose den Kern des Cellulosemol. bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1008—13. Madison [Wisc.]

SONN.

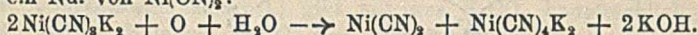
Emil Heuser und Arne Winsvold, Zur Kenntnis des Lignins. Ergänzung u. ausführliche Erörterung der Ergebnisse einer schon referierten Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 902; C. 1923. I. 1570.) — Folgende Ausbeuten werden mitgeteilt: Aus *Lignin* in Luft (240—280°): *Oxalsäure* bis 20%, *Protocatechusäure* 16—19%, *Brenzcatechin* 1—3%; in H_2 bezw. N_2 : *Protocatechusäure* bis 19%, *Brenzcatechin* bis 9%, *Oxalsäure* praktisch 0; mit Fe in H_2 bezw. N_2 : keine *Oxalsäure*, *Brenzcatechin* 23%, keine *Protocatechusäure*. Aus *Ligninsulfonsäure* in Luft: *Oxalsäure* 22%, *Protocatechusäure* 3—6%, *Brenzcatechin* 2,5%; in H_2 : *Oxalsäure* unter 1%, *Protocatechusäure* 16%, *Brenzcatechin* 9%. Die Schmelze von reiner *Protocatechusäure* (240—280°) liefert in Luft: *Brenzcatechin* 2,5%, *Oxalsäure* bis 20%; in H_2 bezw. N_2 : *Oxalsäure* 0, *Brenzcatechin* bis 19%; mit Fe in H_2 bezw. N_2 : *Brenzcatechin* bis 26%. (Papierfabr. Beibl. 4. 49—58. 62—69. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

BUGGE.

P. Karrer, Neuere Anschauungen über den Aufbau der polymeren Kohlenhydrate. (Vgl. Ergebn. d. Physiol. 20. 433; C. 1923. III. 199.) Kurze Darst. der Ergebnisse der neueren Arbeiten, besonders von Vf. u. seinen Mitarbeitern. Neu sind folgende Beobachtungen: Das von EULER u. LINTNER beim diastat. Abbau von Stärke erhaltene „*Grenzdextrin*“ kann durch Acetylbromid z. T. in Maltose-deriv. übergeführt werden, muß also auch noch Maltosegruppierungen enthalten. — *Lichenincellulose* wird in kolloidalen Lsg. (frisch extrahiert) durch gewisse Enzyme aus Darm der Weinbergschnecke u. anderen Evertbraten) in 3—4 Tagen quant. zu *d-Glucose* abgebaut. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1074—75. Zürich.) SPIEGEL.

André Job und André Samuel, Oxydationserscheinungen unter den komplexen Cyaniden des Nickels; Valenz, Koordination, Färbung. *Nickelcyanür* (Nickel-2-tetracyanid) läßt sich durch ein Alkalimetall- (z. B. K-)Amalgam reduzieren, wobei eine intensiv rote Fl. entsteht, aus der A. die Verb. $\text{Ni}(\text{CN})_3\text{K}_2$ fällt, in der das Ni einwertig ist. Die Fl. enthält 1 Mol. KCN, welches beim Zusatz von gefälltem $\text{Ni}(\text{CN})_2$ dieses unter B. der komplexen Verb. $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ auflöst. Schüttelt man die rote Lsg. mit CO, so wird auf ein Atom Ni ein Mol. CO gel., welche sich, da kein KCN

in Freiheit gesetzt wird, zu dem Anion $(\text{Ni}(\text{CN})_6)''$ addiert, so daß die Koordinationszahl des neuen Komplexes 4 ist. Gleichzeitig wird die Fl. nahezu farblos. Der Komplex der roten Verb. ist nur bei Ggw. von CN' -Ion unbeständig. Bei Abwesenheit von KCN ist die Verb. durchaus beständig, bei Zusatz einer genügenden Menge dieser Verb. tritt in wenigen Augenblicken in der Kälte Zers. unter H_2 -Entw. ein. Ein Überschuß von CN' -Ionen scheint das Bestreben zu haben, dem Komplex eine höhere Koordinationszahl zu verleihen, die mit der Valenz nicht vereinbar ist. Auch durch bloßes Schütteln der roten Lsg. an der Luft kann man das einwertige Ni in zweiwertiges verwandeln. Die Fl. färbt sich dabei blaßgelb, u. gleichzeitig entsteht ein Nd. von $\text{Ni}(\text{CN})_2$:



Die gelbe Lsg. von Nickelcyanid wird beim Zusatz von überschüssigem KCN tiefrot, wobei sich ein neues komplexes dissozierbares Anion bildet, dessen Formel vermutlich $\text{Ni}(\text{CN})_6'''$ ist. Seine Koordinationszahl ist somit 6. Die Verb. $\text{Ni}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ist sehr stark gefärbt. Läßt man NO auf $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{K}_2$ einwirken, so wird die rote Färbung zunächst blässer; während die Absorption von NO fortschreitet, färbt sich die Fl. intensiv gelb. In dem neuen Komplex ist das Ni dreiwertig, u. er enthält $\text{NH}_4(\text{OH})$. Man erhält ihn deshalb auch beim Zusatz von $\text{NH}_4(\text{OH})$ zu der roten Fl. u. der nachherigen Einw. von O_2 , oder beim Suspendieren von 1 Mol. $\text{Ni}(\text{CN})_2$ in der Lsg. von 1 Mol. $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ u. nachherigem Zusatz von 3 Mol. $\text{NH}_4(\text{OH})$ u. 6 Mol. KOH . Die violette Lsg. wirkt stark oxydierend. Vff. legen ihr vorläufig die Formel $[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{OH})_2\text{NH}_4(\text{OH})]\text{K}_2$ bei. — Von den neu dargestellten 5 komplexen Nickelcyaniden sind nur zwei (mit der Koordinationszahl 4 u. der Wertigkeit 1 u. 2) nahezu farblos. Bei den Komplexen mit den Koordinationszahlen 3 (Wertigkeit 1) u. 6 (Wertigkeit 2 u. 3) sind die Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum scharf markiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 188—91.) BÖTTGER.

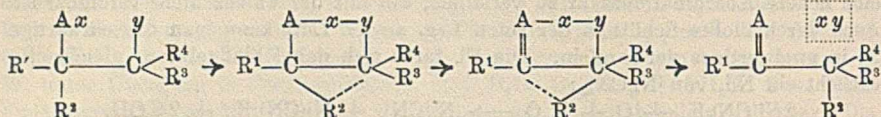
B. T. Haslam, *Die gleichzeitige Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd*. Die Vers. des Vfs. ergaben, daß im Gegensatz zu früheren Schrifttumsangaben zwischen 900 u. 1500° folgende Rkk. verlaufen: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Genaue Messungen zeigten, daß die Verbrennung von H_2 2,86 mal so schnell verläuft als die von CO . (Ind. and Engin. Chem. 15. 679—81. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

A. Kossel und B. Eberhard Gross, *Über die Darstellung und quantitative Bestimmung des Arginins*. 100 Gewichtsteile des Proteinostoffs werden mit sd. konz. HCl völlig hydrolysiert, die HCl entfernt, der Rückstand mit Natron neutralisiert u. mit *Naphtholgelb S* oder der freien *1-Naphthol-2,3-dinitro-7-sulfosäure*, F. scharf 150—151°, unkor., ll. in W., versetzt (4 Teile Farbsäure auf 1 Teil Arginin). Das Argininsalz wird mit 33 volum-%ig. H_2SO_4 gekocht u. die Farbsäure abfiltriert. Die Best. des Arginins wird nach dem gleichen Verf. ausgeführt. — Die Salze der Farbsäure mit *Arginin*, *Histidin*, *Lysin* u. *Guanidin* enthalten 1 Mol. Base: 1 Mol. Säure, das NH_2 -Salz 2 Mol. Base: 1 Mol. Säure. Das Argininsalz war bei 260° nicht geschm., die übrigen schm. unter Zers.: Histidinsalz 224—226°, Lysinsalz 213°, Guanidinsalz 274°. Die freie Säure gibt kristallin. Ndd. auch mit Agmatin, Methylguanidin, Kreatinin, Tetramethyldiamin, Purinderivv. usw.; aus wss. Harnstofflsg. scheidet sie ein kristallisierendes Salz von der Zus. $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ab.

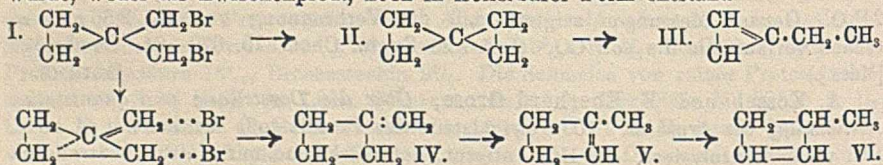
Lösungsmittel	W. 19°	$\frac{1}{200}$ -n. H_2SO_4 19°	$\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 19°	2,5% HCl 19°	$\frac{1}{50}$ -n. Farbsäure 19°	96% A. 17°
Arginin	0,0177	0,0109	0,0121	0,081	0,00	0,0020
Histidin	0,146	0,086	0,102	0,554	0,128	0,0095
Lysin	1,862	2,289	2,424	0,828	1,760	0,0405
Guanidin	0,250	—	0,198	0,264	0,082	—
NH_2	ll.	ll.	ll.	1,420	ll.	—

Die Löslichkeiten der farbsauren Salze in % sind die in der Tabelle angegebenen. (Sitzungsber. Heidelberg Akad. Wiss. Abt. B. 1923. 1. Abh. 1—6. Sep. v. Vf.) BUSCH.

Christopher Kelk Ingold, *Der Mechanismus der Pinakon-Pinakolin- und Wagner-Meerweinumlagerungen*. Vf. bestätigt in nachfolgender Unters., daß das von ROBINSON (Mem. Manchester Phil. Soc. 64. Nr. 4 [1920]) gegebene Schema (siehe unten) u. nicht die ältere Auffassung über obige Umlagerungen zutrifft.



Nach ZELINSKY u. KRAWETZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 160; C. 1913. I. 605) führt die Abspaltung von Br aus ω,ω -Dibrom-1,1-dimethylcyclopropan (I.) zu einem KW-stoff C_6H_8 , der nach der älteren Ansicht über das Spiran (II.) in Äthylcyclopropylen (III.), bezw. dessen Umlagerungsprodd. durch Wanderung der Doppelbindung übergehen sollte. ROBINSONS Theorie läßt als n. Prod. Methylencyclobutan (IV., bezw. V. u. VI.) erwarten. In ersterem Falle entstehen also nur Cyclopropan-, im zweiten nur Cyclobutanderivv., u. die Best. der Konst. mittels Oxydation ergab, daß letzterer Fall allein zutrifft. Oxydation des KW-stoffs C_6H_8 ergab nur Lävulin- u. Bernstein-, neben wenig Oxal- u. Kohlensäure. Essig-, Propion-, Malon-, Cyclopropancarbon- u. Methylbernsteinsäure, wie auch Ketone u. andere Ketonsäuren als Lävulinsäure konnten trotz Suchens nicht gefunden werden. Es muß also der KW-stoff C_6H_8 hauptsächlich bestehen aus Methyl- Δ^1 -cyclobutylen (V.), vielleicht noch aus IV., während VI. oder Cyclopropanderivv. ausgeschlossen sind. Hieraus erhellt auch, daß das von ZELINSKY (l. c.) angeblich dargestellte einfachste Spiran (II.), das mit einem KW-stoff von GUSTAVSON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 97 [1896]) aus Pentaerythritbromid ident. sein sollte, welch letzterer aber von PHILIPPOW (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 162; C. 1916. II. 218) als Gemisch erkannt wurde, weder als Zwischenprod., noch in isolierbarer Form entstand.



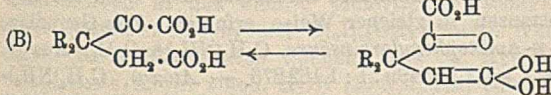
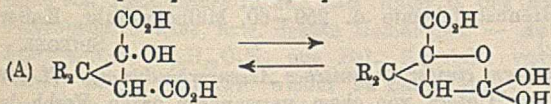
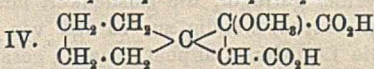
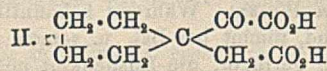
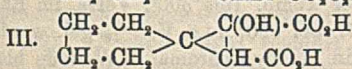
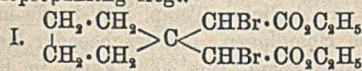
Versuche. Der KW-stoff C_6H_8 , Kp.₇₅₅ 38—40°, wurde nach ZELINSKY u. KRAWETZ (l. c.) dargestellt u. konnte nicht in 2 Fraktionen von verschiedenem Kp. gespalten werden (vgl. PHILIPPOW, l. c.). Die Oxydation erfolgte mit $KMnO_4$ in wss. Aceton (Aufnahme von 2—3 Atomen O), dann mit Chromsäurelsg., bis insgesamt 6 Atome O verbraucht waren. Es wurden isoliert CO_2 , Oxalsäure, ein Glykol $C_6H_8(OH)_2$, Kp._{ss} 110—120°, das nicht weiter untersucht wurde, Bernsteinsäure, F. 184°, identifiziert als Anhydrid, u. Lävulinsäure, F. 31—32°, identifiziert als Äthylester, Semicarbazon u. Phenylhydrazon. Eine Ausbeutenberechnung der Oxydationsprodd. zeigt, daß außer obigen kein wichtiges Prod. unaufgefunden geblieben ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1706—13. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHRLE.

Eric William Lanfear und Jocelyn Field Thorpe, *Ringkettentautomerie*. Teil VI. *Der Mechanismus des Ketocyclowechsels in der Propanreihe*. (V. vgl. BAINS u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 1206; C. 1923. III. 430.) Zur Entscheidung, ob die in den früheren Veröffentlichungen über Ringkettentautomerie gegebenen Tautomerieverhältnisse bei einer Oxyringform (vgl. III.) u. einer offenen Ketoform (vgl. II.) auf dem nach den Vf. maßgebenden Einfluß des Winkels

zwischen 2 Kohlenstoffvalenzen oder auf induzierten Polaritäten der betreffenden C-Atome beruht, gehen Vf. zu Verss. am Cyclopentanring über. Für diesen beträgt der Winkel $109,4^\circ$, während er bei der Dimethylgruppe $109,5^\circ$ ist (vgl. SINGH u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 113; C. 1923. I. 903), u. die Experimente ergaben, daß bei beiden Gruppierungen die Verhältnisse gleich liegen, die Theorie über den Einfluß der Valenzwinkel also gerechtfertigt ist. Im Falle der Richtigkeit der anderen Hypothese wären der Cyclohexangruppe (vgl. BEESLEY, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 107. 1103; C. 1915. II. 829) ähnliche Resultate zu erwarten gewesen.

Der *Cyclopentandibromester* (I.) gibt mit wss. K_2CO_3 hauptsächlich die *Ketosäure* (II.), mit methylalkoh. K_2CO_3 aber eine Mischung der *Oxyringsäure* (III.) u. deren *Methoxyderiv.* (IV.). Aus der Tatsache, daß die *Oxyringsäure* (III.) leicht ein *Anhydrid* gibt, erhellt, daß sie der *cis-Reihe* zugehört, während alle anderen bisher untersuchten *Oxyringsäuren trans-Formen* waren. Dadurch erklärt sich auch, daß sie im Gegensatz zur Erwartung existenzfähig u. wie auch die *Ketosäure* (II.) stabil gegen wss. K_2CO_3 ist, während sie mit HBr unter Umlagerung in die *trans-Form* in II. übergeht. Dementsprechend läßt sich der Mechanismus der tautomeren Umlagerungen nach (A) u. (B) formulieren, wobei also die *Tautomerie* (in der *Diäthyl- u. Di-n-propylreihe*) nicht direkt zwischen der Verb. mit der offenen Kette u. dem *Cyclopropanring* liegt.



Versuche. α, α' -*Dibromcyclopentan-1,1-diessigsäurediäthylester* (I.), Darst. analog der entsprechenden Cyclohexanverb. (BEESLEY, INGOLD u. THORPE, l. c.). Hydrolyse mit sd. methylalkoh. KOH ergibt *cis-Cyclopentanspiro-1-oxycyclopropan-1,2-dicarbonensäure*,

$C_9H_{12}O_5$ (III.), Krystalle aus Chlf., F. 163° , unl. in Ä. *Disilbersalz*, $C_9H_{10}O_5Ag_2$. — *Anhydrid*, $C_9H_{10}O_4$, aus der Säure mittels CH_2COCl , aus Ä., F. 71° . Gibt mit verd. KOH die *cis-Säure* zurück. — *Dianilid*, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, Nadeln aus Ä., F. 107° . — *cis- u. trans-Cyclopentanspiro-1-methoxycyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, $C_{10}H_{14}O_5$ (IV.), aus dem äth. Filtrat der Darst. von III. Trennung durch Behandeln mit CH_2COCl , mit dem nur die *cis-Säure* ein *Anhydrid* bildet. *trans-Säure*, aus Ä., F. 175° . — *cis-Säure*, aus dem *Anhydrid*, aus Ä. u. PAe., F. 160° . Beide Säuren bilden *Disilbersalze* u. sind sll. außer in PAe. — α -*Ketocyclopentan-1,1-diessigsäure*, $C_9H_{12}O_5$ (II.), aus III. oder IV. mit sd. HBr (D. 1,49; 2 Stdn.), aus Ä. u. PAe., F. 112° . — *Chinoxalinderiv.*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, mit o-Phenylendiamin in Eg., aus Eg. + W., F. 222° . II. entsteht auch aus I. mit sd. wss. KOH. Ag_2 -Salz, $C_9H_{10}O_5Ag_2$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1683—89. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) BEHRLE.

Maurice L. Huggins, *Die Struktur des Benzols*. Die röntgenspektroskop. Unters. von HULL (Physical Review [2] 10. 692 [1917] u. DEBYE u. SCHERRER (Physikal. Ztschr. 18. 294; C. 1917. II. 270) legen für Graphit eine Struktur nahe, die aus Schichten dicht gepackter Benzolkomplexe des von KÖRNER (Gazz. chim. ital 4. 444 [1874]) vorgeschlagenen zentrischen Typus besteht (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc.

44. 1607; C. 1923. I. 182), wobei C-C-Bindungen an die Stelle der C-H-Bindungen getreten sind. Nimmt man in Krystallen des *Benzols* u. einigen seiner Derivv. ähnliche dichtgepackte Schichten an, so können aus den krystallograph. Angaben die Dimensionen des Benzolsechsecks errechnet werden. Vf. führt dies für die in folgender Tabelle gegebenen Verbb. durch: es ist zu bemerken, daß die Dimen-

	Halbe Länge	Halbe Breite		Halbe Länge	Halbe Breite
Graphit (HULL)	2,47 Å.	2,14 Å.	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	2,54 Å.	2,13 Å.
Graphit (D. u. S.)	2,52	2,18	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)	2,45	2,13
p-C ₆ H ₄ (OH) ₂ trigonal	2,47	2,14		(oder 2,43)	(oder 2,11)
Bzl.	2,46	2,19	C ₆ H ₅ (C ₆ H ₅) ₂	2,44	2,16
m-C ₆ H ₄ (OH) ₂	2,52	2,08	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ COH	2,42	2,11
p-C ₆ H ₄ (Cl)NH ₂	2,47	2,16	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ SiOH	2,48	2,16
o-C ₆ H ₄ (OH) ₂	2,62	2,11	(C ₆ H ₅) ₂ CH	2,47	2,16

sionen jedesmal innerhalb einiger Prozent der entsprechenden Größen beim Graphit liegen. — In vielen Strukturformeln u. -bildern ist die Anordnung der Moleküle, Atome u. Elektronen in den untersuchten Verbb. soweit möglich wiedergegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 264—78. Berkeley [Cal.] BEHRLE.

Albert Jaeger, *Über die Löslichkeit von flüssigen Kohlenwasserstoffen in überhitztem Wasser*. Während bekanntlich bei gewöhnlicher Temp. KW-Stoffe in W. wl. sind, nimmt bei Bzl. u. seinen nächsten Homologen, mit wachsender Methylierung geringer, die Löslichkeit mit steigender Temp. (bis 300°, Vers. im Rühr-autoklaven) ständig zu, so daß von Bzl. z. B. bei 300° 14,6 Vol.-% gel. werden. Die Löslichkeit aliph., sowohl gesätt. als olefin., u. hydroaromat. KW-stoffe bleibt auch dann äußerst gering. (Brennstoffchemie 4. 259—60. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) SPIEGEL.

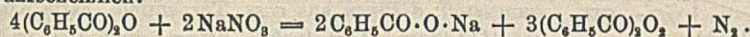
G. Gilta, *Über die Krystallform einiger organischer Arsenverbindungen*. Vf. hat eine vergleichende krystallograph. Unters. von chem. verwandten organ. Verbb. in Angriff genommen u. sich zunächst den *Arsenverbb.* zugewandt, von denen zu hoffen ist, daß ihr hohes Mol.-Gew. konstitutive Einflüsse herabsetzt. Die Best. der Krystalle muß für sämtliche Substanzen in gleicher Weise erfolgen. Zur Grundlage wurde der Augit gewählt. — *p-Aminophenylarsinsäure*, C₆H₄(NH₂)AsO₃H₂. Aus W. Monoklin, β = 101°20', a:b:c = 1,393 499:1:1,162 276. — *Atoxyl*, C₆H₄(NH₂)AsO₃HNa, 6H₂O. Durch Verdunsten der wss. Lsg. Monoklin, β = 91°4', a:b:c = 2,181 215:1:0,960 163. Die Abweichung von den früher (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 211; C. 1923. I. 53) gefundenen Zahlen rührt nur von den verschiedenen Bestimmungsarten her. — Dasselbe, mit 5H₂O. Aus 65%ig. A. Die Krystalle sind äußerlich leicht verschieden von den vorigen, doch sind die goniometr. Maße übereinstimmend. — Es wurden auch Krystalle des Na-Salzes mit 3 u. 2H₂O erhalten, doch sind sie für die Messung zu klein. — Wegen der übrigen krystallograph. u. opt. Daten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 19—26.) LINDENBAUM.

L. Bert, *Darstellung des p-Cumylmagnesiumbromids und seine Verwendung für organische Synthesen*. p-Bromcumol ist von techn. Isopropylalkohol aus nach bekanntem Verff. jetzt leicht zugänglich. Auch das *p-Cumyl-MgBr* wird unschwer erhalten, wenn man die Rk. mit wenig Br₂ katalysiert. Für 0,1 Mol. Bromcumol u. 0,1 Atom Mg in 50 ccm Ä. genügen 2 Tropfen; nach Beendigung der spontanen Rk. (20 Min.) wird noch 30 Min. erhitzt. 10% Mg bleiben unverändert; im übrigen bilden sich ca. 80% der in Ä. l. Mg-Verb. Nebenprod. (ca. 15%); *p,p'-Diisopropyl-diphenyl*, C₁₈H₂₂. Das schwach arom. riechende, zunächst ölige Prod. ist nicht mit Wasserdampf flüchtig, sd. bei 335° (korr.) u. erstarrt in der Kältemischung.

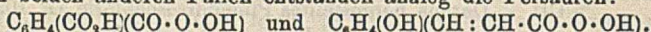
Blättchen aus A., F. 64–65° (korr.), ll. in Ä., sd. A., Bzl., wl. in k. A. — Mittels des *p*-Cumyl-MgBr wurden bisher die folgenden Verb. synthetisiert. Mit O₂: *p*-Cumenol, Kp. 228° (korr.), Ausbeute 21%, mit CO₂: *p*-Cuminsäure, F. 109° (korr.), Ausbeute 40%; mit (CH₃)₂O: *p*-Cuminalkohol, Kp. 246° (korr.), Ausbeute 35%; mit (CH₃)₂SO₄: *p*-Cymol, Kp. 175–176° (korr.), Ausbeute 12%. (C. r. de l'Acad. des sciences 177. 452–53.)

LINDENBAUM.

C. V. Gheorghiu, *Über die Einwirkung der Alkali- und Silbernitrate auf aromatische Anhydride. Benzoesäureanhydrid*, mit AgNO₃ erhitzt, explodiert heftig unter reichlicher Gasentw., Auftreten von Nitrobenzolgeruch u. B. von Ag. Ebenso, aber weniger heftig, werden *Phthalsäureanhydrid* u. *Cumarin* zers. Wie AgNO₃ wirken auch die Alkalinitrate. Auch Benzoesäure gibt mit NaNO₃ die Rk. Vf. hält die B. von Benzoylperoxyd u. Perbenzoesäure, deren Salze explosiv sind, für wahrscheinlich:



In den beiden anderen Fällen entstanden analog die Persäuren:



Nitrobenzol bildet sich wahrscheinlich durch Nitrierung des Benzoylperoxyds (vgl. BRODIE, LIEBIGS Ann. Suppl. III. 209). (Ann. scient. Univ. Jassy 11. 308 bis 309. Jassy.)

LINDENBAUM.

Fréd. Swarts, *Über das Trifluormethylcyclohexan*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 70–79. — C. 1923. I. 65.)

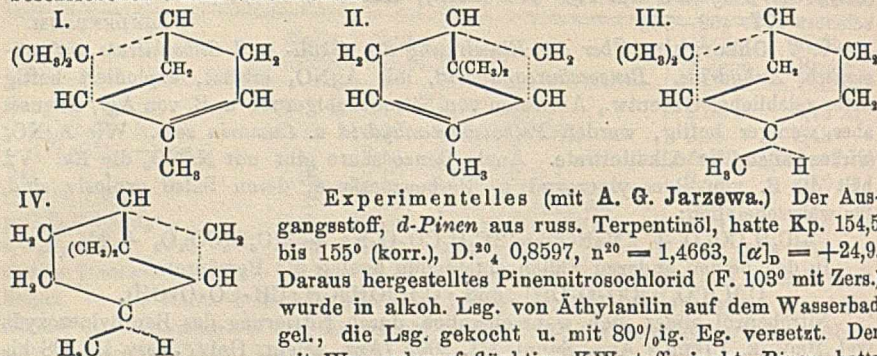
LINDENBAUM.

Mario Passerini, *Über Isonitrile. VI. Die Reaktion mit cyclischen Ketonen in Gegenwart von organischen Säuren*. (V. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 331; C. 1923. III. 1001.) *Phenylisonitril* reagiert mit *Cyclohexanon* bzw. seinen Homologen in Ggw. von *Benzoesäure* in äth. Lsg. unter B. des *Benzoylderiv. des 1-Cyclohexanol-1-carbonsäureanilids*, bzw. dessen Homologen. — *Anilid der 1-Benzoylcyclohexanol-1-carbonsäure*, C₂₀H₂₁O₃N, aus Bzl., Krystalle vom F. 134–35°. Die Schmelze erstarrt bereits bei 137° wieder zu nadelförmigen Krystallen vom F. 155–56° u. der gleichen Zus. Das gleiche Prod. entsteht auch aus den niedrig schmelzenden Isomeren durch 4std. Kochen seiner Lsg. in Bzl. Die Umwandlung des höher schmelzenden in das niedrig schmelzende Isomere gelang nicht. — *Anilid der 1-Cyclohexanol-1-carbonsäure*, C₁₃H₁₇O₃N, durch Verseifung der vorst. Verb. mit alkoh. KOH (20 Minuten kochen); aus A. Krystalle vom F. 174–75°. Durch energischere Einw. alkoh. KOH (30 Stunden) entsteht *1-Cyclohexanol-1-carbonsäure*, C₁₁H₂₃O₃N, aus Bzl. Nadelchen vom F. 158–59°, wl. in Ä. sonst durchweg gut l. — *Anilid der 2-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure*, C₁₄H₁₉O₃N, aus A. Nadeln vom F. 144–46°, liefert bei fortgesetzter Hydrolyse neben Anilin die *2-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure* vom F. 108–110°. — *Anilid der 3-Methyl-1-benzoylcyclohexanol-1-carbonsäure*, aus A. Krystalle vom F. 65°. — Nach 2–3std. Erhitzen auf 80° erstarrt die Schmelze wieder unter B. einer isomeren Substanz vom F. 172–74°, die man aus Ä. unverändert krystallisieren kann, während sich aus ihren alkoh. Lsg. das Isomere vom F. 65° abscheidet. — Das *Anilid der 3-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure* entsteht sowohl aus dem höher schm. wie aus dem niedrig schm. Isomeren u. krystallisiert aus A. in quadrat. Tafeln vom F. 142–43°. — *3-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure*, aus Ä. Sirup, der im Exsiccator über H₂SO₄ bei 0° im Verlauf von 2 Monaten kristallin. wurde; F. 25–27°. — *Anilid der 4-Methyl-1-benzoylcyclohexanol-1-carbonsäure*, aus Bzl. Nadelchen vom F. 160–62°. — *Anilid der 4-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure* aus A. Krystalle vom F. 145–47°. — *4-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure*, aus PÄ. seidige Nadeln vom F. 80–81°. durchweg l. — (Gazz. chim. ital. 53. 410–17. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

S. S. Nametkin, *Beiträge zur Stereochemie alicyclischer Verbindungen. I. Über die Dihydropinene*. Bei Red. von 1-Pinen nach SABATIER u. SENDERENS wurde

Pinan (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 147; C. 1923. I. 1499) erhalten, aus *d*-Pinen entsteht dagegen eine komplizierte Mischung. Wenn aber *d*-Pinen über Pinennitrosochlorid, Nitrosopinen, Pinocamphon u. sein Hydrazon in einen KW-stoff $C_{10}H_{18}$ übergeführt wird, erweist sich dieses Dihydropinen ganz von dem früher beschriebenen Pinan verschieden.



Experimentelles (mit A. G. Jarzowa.) Der Ausgangsstoff, *d*-Pinen aus russ. Terpinolöl, hatte Kp. 154,5 bis 155° (korr.), D_{20}^{20} 0,8597, $n_D^{20} = 1,4663$, $[\alpha]_D = +24,9$. Daraus hergestelltes Pinennitrosochlorid (F. 103° mit Zers.) wurde in alkoh. Lsg. von Äthylanilin auf dem Wasserbad gel., die Lsg. gekocht u. mit 80%ig. Eg. versetzt. Der mit Wasserdampf flüchtige KW-stoff, inakt. Pinen, hatte Kp.₇₅₄ 154,5–155°, D_{20}^{20} 0,8593, $n_D = 1,4662$. Das rechtsdrehende u. das inakt. Pinen wurden bei 155–160° nach SABATIER u. SENDRENS hydriert, die Prodd. mit H_2SO_4 ausgewaschen. Dihydropinen aus *d*-Pinen: Kp.₇₅₃ 165–169°, D_{20}^{20} 0,8402, $n_D^{20} = 1,4559$, aus dem inakt. Pinen: Kp.₇₅₃ 165–169,5°, D_{20}^{20} 0,8430, $n_D^{20} = 1,4572$. In beiden Fällen entsteht also eine Mischung. — Red. über Pinocamphon: Pinocamphon wurde aus Pinennitrosochlorid nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 258. 343) dargestellt u. in das Hydrazon, $C_{10}H_{18}N_2$, Kp.₃₂ 134–135°, D_{20}^{20} 0,9917, $n_D^{20} = 1,5155$, übergeführt. Bei Zers. des Hydrazons nach KISHNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 582; C. 1911. II. 363), bezw. nach WOLFF (LIEBIGS Ann. 394. 95; C. 1913. I. 249) bildet sich Pinocamphan, $C_{10}H_{18}$, mit Kp.₇₆₃ 164,5–165°, bezw. Kp.₇₄₇ 163,5 bis 164°, D_{20}^{20} 0,8551, bezw. 0,8558, Mol.-Refr. 44,33, bezw. 44,31. Inkrement der Refraktion ist +0,35. Die beiden Verff. liefern dasselbe Prod., nur die Ausbeute nach der Wolffschen Methode ist ein wenig besser. Das aus *l*-Pinen erhaltene Pinan vom Kp.₇₄₈ 168,5° hat D_{20}^{20} 0,8392 u. Inkrement +0,61.

Die Entstehung zweier Dihydropinene erklärt Vf. folgendermaßen. *d*-Pinen z. B. kann entweder in I-Form oder in II-Form reagieren, die untereinander identisch sind, solange die Doppelbindung existiert. Bei Red. gehen diese Formen in die diastereoisomeren KW-stoffe, Pinocamphan (IV.) u. Pinan (III.), über. Der Beweis muß im Original nachgesehen werden. Es wäre höchstens zu erwähnen, daß auf Grund eines Vergleichs der physikal. Eigenschaften am Fenchan u. Isobornylen mit den Eigenschaften der beiden Dihydropinene dem Pinan eine Formel mit $(CH_3)_2$ „im Sechsring“, dem Pinocamphan eine Formel mit $(CH_3)_2$ „in der Brücke“ zugewiesen ist. — Die fetten Bindungen liegen vor der Zeichnungsebene, die ausgezogenen in derselben, die punktierten hinter derselben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 177–94. 1922. Moskau, II. Univ.)

G. Bargellini, Untersuchungen über die Phenolderivate des Cymols. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 231–35. — C. 1923. III. 918.)

Carl E. Frick, Die Einwirkung von Selenoxychlorid auf reinen Kautschuk. Vf. untersucht quantit. die Rk. zwischen $SeOCl_2$ u. natürl. u. synthet. Kautschuk, um Einblick in dessen chem. Konst. zu gewinnen. Untersucht werden 6 natürl. Kautschukarten, synthet. Isoprenkautschuk, sowie reines Isopren aus *dl*-Limonen. Zu deren 5%ig. Lsg. in CCl_4 wurde eine 5%ige Lsg. von $SeOCl_2$ in CCl_4 unter Rühren im Überschuß zugefügt, die abgeschiedene, gelbl. weiße, amorphe, unelast.

Substanz, die in den gewöhnlichen Lösungsmm. des Kautschuks unl. ist, nach Auswaschen mit CCl_4 bei 0° analysiert. Die Analysenresultate zeigen nur unbedeutliche Abweichungen zwischen den aus natürl. u. den aus synthet. Kautschuk erhaltenen Prodd., die auf die Herkunft u. Koagulationsweise der einzelnen Arten zurückgeführt werden. Vf. folgert hieraus in Übereinstimmung mit den Resultaten von HARRIES u. im Gegensatz zur Ansicht von KIRCHHOF (Kolloidchem. Beihefte 16. 47; C. 1923. I. 69), daß zwischen der chem. Konst. des reinen Kautschuks des Heveabaums u. des aus Isopren durch Polymerisation mit metall. Na erhaltenen kein wesentlicher Unterschied besteht. (Chem. News 127. 74—76. Madison [Wisconsin].)

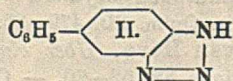
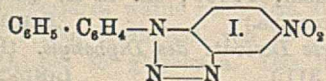
FRANKENBURGER.

A. Garcia Banús und L. Medrano, *Studien über das Diphenyl*. VIII. *Derivate des Bromdiphenyls*. 4-Nitro-4'-bromdiphenyl und 2-Nitro-4'-bromdiphenyl. Wenn man das Bromdiphenyl in 3 Teilen HNO_3 (D. 1,52) unter Kühlung vorsichtig löst u. nach 24 Stdn. am Wasserbade eine Stde. erhitzt u. hieraus mit W. fällt, erhält man das 4-Nitro-4'-bromdiphenyl in einer Ausbeute von 38,5%. F. 174—175°. In Eg.-Lsg. entstehen das o- u. p-Deriv. in guter Ausbeute nebeneinander. 20 g Bromdiphenyl in 40 ccm Eg. werden mit 60 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Eg. u. HNO_3 versetzt (Wasserbad, 3 Stdn.) Beim Abkühlen krystallisieren 10 g 4-Nitro-4'-brom-Deriv. aus. In der Mutterlauge löst man wieder 10 g Bromdiphenyl u. fügt neuerlich 16 g HNO_3 hinzu u. erhält auf diese Weise weitere 5 g 4-Nitroderiv. Nach einigem Stehen krystallisieren noch 3 g unangegriffenes Bromdiphenyl aus. Die Lsgg. werden dann mit W. gefällt, worauf sich ein allmählich erstarrendes Öl abscheidet. 2-Nitro-4'-bromdiphenyl, F. 65—68°. Nitriert man mit H_2SO_4 - HNO_3 -Gemisch, so erhält man in guter Ausbeute ein Gemisch der beiden Isomeren, das sich durch A. trennen läßt. In A. ist das 4-Deriv. unl., das 2-Deriv. ll.

4-Amino-4'-bromdiphenyl, aus dem Nitroderiv. in Eg. mit $\text{Sn} + \text{HCl}$. F. 139 bis 140° unkor., Ausbeute quantitativ. (GELMO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4175; C. 1907. I. 473 gibt F. 145° [kor.]]. 4-Dimethylamino-4'-bromdiphenyl. 10 g des Aminoderiv. werden mit 9 g Methylalkohol u. 3 g konz. HCl gemischt in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Es resultieren weiße Lamellen, die in HCl gel. werden. Nach dem Ammoniakalischmachen bildet sich ein Nd. (B), der schnell in der Hitze abfiltriert wird. Nach dem Filtrieren erhält man einen weiteren Nd. (A), Nd. (A) besteht aus dem Chlormethylat. ll. in W., l. in h. A., wl. in Ä. F. 218° (Zers.). Im Vakuum auf ca. 200° erbitzt bildet sich die tertiäre Base. F. 205—208°, aus der auch Nd. (B.) besteht. 4-Dimethylamino-2'-Nitro-4-bromdiphenyl. Aus der vorigen Verb. in verd. h. HCl mit der doppelten theoretischen Menge NHNO_2 . Orangegelber Nd., aus A. F. 107°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 475—78. 1922. Barcelona.)

SCHMELKES.

A. Garcia Banús und J. Guiteras, *Studien über das Diphenyl*. IV. *Derivat des Diphenylphenylamins*. Vf. studieren verschiedene Diphenylderiv., da aus ihren Arbeiten hervorgeht, daß der substantive Charakter eines Farbstoffes durch andere Bedingungen bestimmt ist, als man bis heute dafür annahm. So sind die Azokörper, welche durch Kupplung der Diazoverb. des p-Diphenylamins mit Naphthionsäuren oder mit Chromotropsäure erhalten werden, offenbar substantiv. Vf. beschäftigen sich mit den Kondensationsprodd. des Dinitrochlorbenzols mit den Aminodiphenylen u. dem Benzidin. Das Prod. der letzteren Kondensation ist von WILLGERODT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 981) dargestellt, aber wenig studiert. Es ist sl., u. infolge-



dessen ist es schwierig, damit zu arbeiten. Seine Diazoniumsalze sind auffallend stabil.

Versuche. *Dinitrophenyldiphenylamin*, $p\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$. Am Rückflußkühler werden 10 g *p*-Aminodiphenyl mit 5 g Na-Acetat u. 12 g 1,3,4-Dinitrochlorbenzol in 100 ccm A. 1 Stde. gekocht. Es scheidet sich ein orangefarbiges Öl ab, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Aus Eg. F. 147°, 75% Ausbeute. Orangefarbige Nadeln aus Eg. rote Krystalle aus Toluol. Die erste Form wandelt sich zwischen 98–105° in die zweite um. — *Nitroaminophenyldiphenylamin*, $(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. Aus der vorigen Verb. in sd. A. mit Na_2S in W. Dunkle, glänzende Nadeln, F. 188°, l. in verd. w. HCl u. H_2SO_4 , l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Bei starkem Verd. fällt es wieder aus. Kuppelt nicht mit β -Naphthol. — *Azoimid* (I), 1 g des Prod. in 15 ccm Eg. gel., 1,5 ccm konz. HCl hinzugefügt u. mit 100 ccm W. verd. Hierbei fällt der größere Teil desamins als amorpher Nd. von rotbrauner Farbe aus. Unter Kühlung u. Rühren wird NaNO_2 hinzugefügt. Der Nd. nimmt eine gelbliche Farbe an, wird filtriert, mit A. gewaschen u. aus Eg. umkrystallisiert. Graue Lamellen, F. 225–226°. — *Dinitrophenyldiphenylamin*, $o\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$. Am Rückflußkühler wird eine Lsg. von 10 g *o*-Aminodiphenyl, 5 g geschmolzenen Na-Acetat, 12 g Dinitrochlorbenzol in 100 ccm A. 12 Stdn. gekocht. Es scheidet sich ein Öl ab, das zu Krystallen erstarrt, F. 159°. Schlechte Ausbeute. — *Nitroaminophenyldiphenylamin*, $\text{NH}_2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}^+\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. Aus voriger Verb. mit Na_2S . Aus Eg., F. 151–152°. Das Azoimid, F. 153–154° wird auf die vorherstehende Art dargestellt. — *Dinitrophenylbromdiphenylamin*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. Aus 4,4-Bromaminodiphenyl, Na-Acetat u. Dinitrochlorbenzol. Gelbe Blättchen aus A., F. 204–205°. — *Diphenylazimid*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ (II). 3,4-Diaminodiphenyl in 40 ccm HCl wird unter Kühlung mit NaNO_2 versetzt. Grauer, harziger Nd., der durch Kochen gel. wird, nach dem Abfiltrieren u. Erkalten weiße Lamellen, F. 154–155°. — *Dinitrophenylaminodiphenylamin*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Aus Benzidin, Dinitrochlorbenzol u. Na-Acetat, nahezu quantitative Ausbeute. Dunkelbraunrote Prismen, F. 245–247°, wl. in h. Eg. Nitrobenzol u. Toluol, swl. in Essigester, Amylalkohol u. A., fast unl. in Ä. u. Chlf. Die Diazotierung des Dinitrophenylaminodiphenylamins ist sehr schwierig, da sowohl Base wie Diazoniumsalz swl. sind. 5 g Amin werden in 50 ccm Eg. suspendiert, unter starkem Rühren abgekühlt u. in kleinen Portionen ein Überschuß von 10%ig. NaNO_2 -Lsg. hinzugefügt. Nach 2–3 Stdn. ist die Rk. beendet. Verd. man mit W., so erhält man einen Nd., der mit Phenolen kuppelt, verd. man mit Ä., so fallen gelbe Krystalle aus, wahrscheinlich das Diazoniumhydrat, die auch kuppeln. Sie sind nur kurze Zeit haltbar. Das Sulfat ist beständig. Man erhält es durch Diazotieren mit Amylnitrit u. H_2SO_4 , wl. in k. W., ll. in w. W. Die Lsg. kuppelt; zers. sich beim Kochen langsam. In trockenem Zustand ist das Sulfat lange haltbar. Die Zers. beim Kochen liefert das entsprechende Phenol. Die Farbstoffe, die beim Kuppeln mit Naphthionsäure entstehen, sind swl., einzelne sind substantiv. — *Aminonitrophenylaminodiphenylamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$. Durch Red. der vorigen Verb. mit Na_2S , F. 201°. Rötliche Nadeln, l. in w. A., Bzl. u. Toluol. Die Diazotierung erfordert 2 Mol. HNO_2 , jedoch wird das eine zur B. der Azoimidgruppe verbraucht. — *Diaminophenylaminodiphenylamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4$. Aus dem Nitroderiv. durch Red. mit SnCl_2 . Die nach dem Abfiltrieren des Sn-Sulfids erhaltene Lsg. des Chlorhydrats der Base muß im CO_2 -Strom eingedampft werden, da sie sich sonst unter Violettfärbung oxydiert. Graue Nadeln, F. 197°, sll. in A. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 479–85. 1922. Barcelon.) SCHMELKES.

Théo van Hove, Über einige fluorierte Derivate des Diphenyls. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 52–70. — C. 1923. I. 311.) LINDENBAUM.

C. V. Gheorghiu, *Über das Acetylderivat des Desoxybenzoin (Tautomere Form).*

Wird Desoxybenzoin mit Eg. u. $ZnCl_2$ bis zu schwacher Gelbfärbung erhitzt u. in HCl gegossen, so erhält man einen kristallin. Nd., F. 102—106°. Entfärbt Bromwasser. Vf. hält die Verb. für das *Acetylderiv. des Desoxybenzoin* in der Enolform, $C_6H_5 \cdot CH : C(OCOCH_3) \cdot C_6H_5$, obwohl es bei der Hydrolyse nicht den entsprechenden Alkohol, sondern Desoxybenzoin u. mit Bisulfit dessen bekannte Bisulfitverb. liefert. Der zuerst gebildete Alkohol tautomerisiert sich offenbar sofort. (Ann. scient. Univ. Jassy 11. 307—8. Jassy.)

LINDENBAUM.

Mario Betti, *Chemische Konstitution und Drehungsvermögen. VI. Über den Einfluß der chemischen Funktionen der substituierenden Gruppen.* (V. Vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 276; C. 1921. 564.)

Das früher mitgeteilte Tatsachenmaterial über die Kondensationsprodd. von β -Naphtholbenzylamin mit Benzaldehyd u. seinen Substitutionsprodd. läßt folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: Alle diejenigen Substituenten im Benzaldehydrest, die den negativen Charakter des Phenyls abschwächen, bewirken eine Zunahme von $[M]_D$ gegenüber dem $[M]_D (= +373,1)$ der Muttersubstanz. Umgekehrt setzen alle diejenigen Substituenten, die den negativen Charakter des Phenyls verstärken, $[M]_D$ herab bis zu den Werten mit negativen Vorzeichen. Die Größe dieser Veränderungen von $[M]_D$ in Abhängigkeit von der chem. Funktion der Substituenten geht den Veränderungen der K der Benzoesäure u. ihrer Substitutionsprodd. parallel. Eine Ausnahme von dieser Regel machen nur die Oxyderiv. insbesondere das Kondensationsprod. mit 3-Nitrosalicylaldehyd von $[M]_D = +154,5$; in Anbetracht des hohen Wertes von $K = 1,57$ der 3-Nitrosalicylsäure sollte man auf Grund obiger Regel eine stark negative Drehung erwarten. Vf. nimmt an, daß diese Anomalie mit der Umlagerung des Nitrosalicylrestes in die Pseudophenolform zusammenhängt, wofür auch die intensiv gelbe Farbe der Lsg. spricht. — Auch läßt sich ein eindeutiger *Einfluß der Stellung des Substituenten* auf das Drehungsvermögen konstatieren. Die negativen Gruppen bewirken in o-Stellung eine starke Depression von $[M]_D$, in m-Stellung nur eine ganz geringe Herabsetzung, in p-Stellung eine beträchtliche Erhöhung. Merkwürdig erscheint dabei der Umstand, daß die CH_2 -Gruppe in o-Stellung eine starke Herabdrückung von $[M]_D$ in das negative Gebiet verursacht, daß sie also den negativen Charakter des Phenyls beträchtlich verstärkt. — Die *Methylierung der OH-Gruppen* bewirkt eine Erhöhung der Basizität, die bei den o-Deriv. am stärksten ausgesprochen ist. Beispiel: Kondensationsprod. mit o-Oxybenzaldehyd $[M]_D = -85,7^\circ$; Kondensationsprod. mit o-Methoxybenzaldehyd $[M]_D = +894^\circ$. Diese durch Methylierung der OH-Gruppen hervorgerufenen Änderungen sind zwar durchgehends eindeutig, gehen jedoch nicht den entsprechenden Änderungen von K der zugehörigen Säuren parallel. — Bei den Kondensationsprodd. des β -Naphtholbenzylamins mit substituierten *Zimtaldehyden* ist der Einfluß der Substituenten im Phenyl auf die opt. Akt. infolge der großen Entfernung von dem as. C. beträchtlich geringer als bei den entsprechenden Deriv. des Benzaldehyds. Dagegen hat die Substitution in der Seitenkette einen markanten Einfluß auf $[M]_D$. Cl u. Br in α -Stellung bewirken eine starke Depression von $[M]_D$ u. zwar das letztere in höherem Grade als Cl. — Auch die an den Kondensationsprodd. des α -Anisyläthylamins, bzw. α -Naphthylamins, mit substituierten Benzaldehyden gemachten Beobachtungen ordnen sich den oben mitgeteilten Regeln zwanglos ein u. sind im 2. Falle sogar noch besser ausgeprägt als bei den Deriv. des β -Naphtholbenzylamins. (Gazz. chim. ital. 53. 417—31. Genua Univ.)

OHLE.

G. Charrier und G. Tocco, *Über Naphthazarin (5,6-Dioxy-1,4-naphthochinon.)*

Das *Naphthazarin* wurde nach dem abgekürzten Verf. von BAYER u. Co. (D. R. P. 71386 u. 77330) durch Red. von 1,5-Dinitronaphthalin mit S u. rauchender H_2SO_4 (35% SO_2) bei 45° gewonnen. Das in Eiswasser gegossene Reduktionsgut muß

eine rein blaue, nicht violettblaue Lsg. geben, die beim Kochen in rotbraun umschlägt u. beim Erkalten das Naphthazarin in kleinen braunroten Krystallen ausscheidet. Sublimiert in langen rotbraunen Nadeln. — *Phenylazotrioxynaphthalin*, $C_{16}H_{13}O_3N_2$, aus Naphthazarin mit Phenylhydrazin in Eg. bei 100° . Aus Eg goldbraune sehr feine Krystalle vom F. $186-88^\circ$. Durchweg viel leichter l. als Naphthazarin, l. in Alkalien mit tief blauer Farbe, in konz. H_2SO_4 intensiv violett. In sd. verd. H_2SO_4 zerfällt es in die Ausgangsmaterialien. — *Trimethyläther*, $C_{19}H_{13}O_3$, mit $(CH_3)_2SO_4$, aus Eg. feine kastanienbraune Nadeln, F. $145-146^\circ$, wl. in A. u. Ae. Aus seiner äther. Lsg. krystallisieren mit HCl, bezw. HNO_3 , die entsprechenden Salze in winzigen Nadelchen mit grünem Metallglanz. (Gazz. chim. ital. 53. 431 bis 436. Pavia, Univ.)

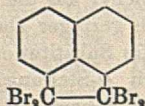
OHLE.

A. González und M. Campoy, *Aminoalkohole des Tetralins*. Das α, α -Dihydronaphthalin addiert HOBr unter B. des β -Oxy- β -bromhydrins, u. dieses mit Aminen erhitzt, gibt die Aminoalkohole. Aus α, β -Dihydronaphthalin stellt man α, β -Dibromtetralin her, welches das α -Bromatom durch Erhitzen mit wss. Aceton gegen OH austauscht. Das α -Oxy- β -bromtetralin gibt mit Dimethylamin das α -Oxy- β -dimethylaminotetralin. Die Chlorhydrate der Ester sind Anästhetica.

Versuche. β -Oxy- β -bromtetralin. 2%ig. Bromwasser wird 3 Tage im Sonnenlicht stehen gelassen. Hierauf wird das α, α -Dihydronaphthalin hinzugefügt, die Mischung im Dunkeln öfter geschüttelt. Aus A. oder PAe. F. 107° . — β -Oxy- β -dimethylaminotetralin. Aus β -Oxy- β -bromtetralin u. 25%ig. Lsg. von Dimethylamin in Bzl. im Autoklaven (6 Stdn., 120°). Der Aminoalkohol wird im Vakuum dest. Kp.₁₄ $165-170^\circ$. Ausbeute 10 g aus 20 g Bromhydrin. — α -Oxy- β -dimethylaminotetralin wird auf die gleiche Art erhalten, Kp.₁₃ $157-158^\circ$. Zerfließliche Krystalle. Von beiden Basen wurden die Chlorhydrate der Benzoe-, Zimt-, Valerian- u. Schleimsäureester durch Mischen der Lsgg. in Bzl. der Aminoalkohole u. des entsprechenden Säurechlorids erhalten. Die Benzonsäureester krystallisieren am besten. Die Chlorhydrate der α -Ester haben einen tieferen F. als die β, β -Reihe u. sind leichter l., ausgenommen das des β -Cinnamyl- β -dimethylaminotetralins, das praktisch unl. ist. — β -Benzoyl- β -dimethylaminotetralinchlorhydrat, F. 228° ; α -Benzoyl- β -dimethylaminotetralinchlorhydrat, F. 176° ; β -Valeryl- β -dimethylaminotetralinchlorhydrat, F. 173° ; α -Valeryl- β -dimethylaminotetralinchlorhydrat, F. 165° ; β -Cinnamyl- β -dimethylaminotetralinchlorhydrat, F. 178° ; α -Cinnamyl- β -dimethylaminotetralinchlorhydrat, F. $176,5^\circ$; α -Dimethylaminotetralin- β -schleimsäureesterchlorhydrat, F. 172° . (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 534-38. 1922.)

SCHMELKES.

Remo de Fazi, *Über einige Bromderivate des Acenaphthens*. Bei der Einw. von Br auf Acenaphthen in Chlf. entsteht neben dem 4-Bromacenaphthen eine Verb. vom F. $169-170^\circ$ u. von der Zus. $C_{12}H_8Br_2$, die ident. ist mit dem von EWAN u. COHEN (Journ. Chem. Soc. London 55. 578) erhaltenen *Tetrabromacenaphthen*, dem jene Autoren nebenst. Konst. zuschreiben. Sie krystallisiert aus der konz. Chlf.-Lsg. auf Zusatz von Ä. in Nadeln, aus A. umkrystallisiert, vom F. $169-170^\circ$. — Die beim Verdampfen der Mutterlauge



zurückbleibende sirupöse M. liefert bei der Extraktion mit A. 4-Bromacenaphthen u. etwas unverändertes Acenaphthen, enthält aber keine merklichen Beträge eines anderen Bromderiv., denn sie geht bei der Oxydation mit $Kr_2Cr_2O_7$ in Eg. in 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäure vom F. $220-221^\circ$ u. 4-Bromacenaphthenchinon vom F. $236,5-237^\circ$ über (während in der Literatur für die beiden Substanzen die FF. 210 bezw. 194° angegeben werden). Die 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäure wurde durch Behandlung mit KOH in die entsprechende Oxyssäure übergeführt, wodurch ihre Konst. bestätigt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 343-45.)

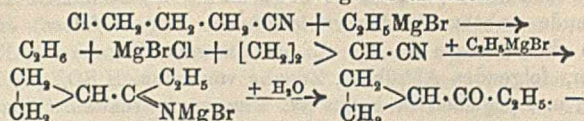
OHLE.

J. Ferrer, Über das Biphenylenäthylen. Vf. hat die Methode von DAUFRESNE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1233; C. 1908. I. 849) modifiziert u. das bis nun in reinem Zustande unbekannte *Biphenylenäthylen* (*Dibenzofulven*) erhalten. Aus Fluoren wurde durch Lösen in Eg. u. portionsweise Zugabe von $K_2Cr_2O_7$ unter gelindem Sieden, folgendes Abkühlen, Zugabe von konz. H_2SO_4 gel. in Eg., nochmaliges Kochen u. Ausgießen in kaltes W. Fluorenol erhalten. Aus diesem nach ULLMANN u. v. WURSTEMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4107; C. 1906. I. 365) das Methylfluorenol gewonnen. Jedoch hat Vf. die Erfahrung gemacht, daß die angegebene Menge von 0,7 g Mg zu gering ist u. auf 1,2 g erhöht, erheblich bessere Ausbeuten ergibt. Dehydrierung des Methylfluorenols. *Dibromphenylenäthylen*. 2 g Carbinol werden mit 3 g Al-Phosphat gemischt u. aus einem Anschützkolben dest. Bei 100—110° wird W. abgespalten, bei 210° beginnen wenige Tropfen einer gelben Fl. überzugehen u. bei 260—270° dest. ein Körper über, der in der Vorlage im orangegelben Krusten fest wird. Das Dest. wird in reinem PAe. (Kp. 30—50°), gel., der unl. Rest von neuem im Vakuum auf freier Flamme dest., wobei eine im PAe. fast vollkommen l. Fl. übergeht. Der im Dehydrierungskolben verbliebene Rückstand wird mit verd. H_2SO_4 behandelt u. ebenfalls im Vakuum dest., das Dest. in PAe. gel. Zu diesen PAe.-Lsgg. wird in kleinen Portionen eine frische Lsg. von Br in PAe. zugegeben, bis die Färbung nicht mehr verschwindet. Hierbei scheiden sich kleine weiße oder gelbliche Krystalle von Dibrombiphenylenäthylen ab. F. 42—43° (Zers.).

Biphenylenäthylen. 0,3 g des Br-Deriv. werden in 8 cem kochendem A. gel. unter Zusatz von ein wenig Eg. Zu der noch h. Lsg. wird ein wenig Zn-Staub zugefügt, einige Sek. erhitzt u. dies mehrmals wiederholt. Zu der erkalteten Lsg. wird Ä. in Überschuß zugefügt u. die Lsg. mit W. geschüttelt. Der Ä. wird dekantiert u. mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdunsten erhält man den Kohlenwasserstoff teilweise polymerisiert. Man kann auch so verfahren, daß man, an Stelle mit W. auszuschütteln, den Ä. im Vakuum verdunstet, doch erhält man auch hier keinen reinen KW-stoff. Wenn man in einem dunklen Raum mit schwacher elektr. Beleuchtung arbeitet u. darauf achtet, daß die Temp. nicht zu hoch steigt, so kann man den KW-stoff in schönen Krystallen, F. 53°, rein erhalten. Hierbei zeigt es sich, daß die äth. Lsg., nicht aber der KW-stoff lichtbeständig ist. Die Krystalle sind bereits nach 10 Min. Belichtung mit einer Quarzlampe polymerisiert u. unl. in Ä. — Hydrierung des Biphenylenäthylens: Mit Pd-Mohr u. H_2 wurde aus der äth. Lsg. *Methylfluoren* erhalten. F. 45—46°. Aus der stark abgekühlten Lsg. konnten mit äth. HNO_3 Krystalle des Nitroderiv. erhalten werden. Polymerisation: Durch Verdampfen der äth. Lsg., so oft, bis die Polymerisation vollständig ist, erhält man ein in Ä. unl. weißes Pulver. Bei etwa 200° verfärbt es sich u. schmilzt bei 270—290° zu einer schwärzlich-roten Fl. (Anales soc. espnola Fis. Quim. 20. 459—466. 1922. Freiburg.) SCHMELKES.

Omer de Booseré, Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile. Die *Chlor-n-butyronitrile* und *Äthylmagnesiumbromid*. (Letzte Mitteilungen vgl. BARY u. BAERTS, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 397. 421; C. 1923. III. 123. 124.) I. γ -Chlor-n-butyronitril. Darst. aus $Cl(CH_2)_3Br$ u. KCN. — A. Einw. von 1 Mol. C_4H_7MgBr . Entw. von ca. 10 l C_2H_6 auf 1 g-Mol. Nitril während der Rk. u. von ca. 1 l bei der Zers. des Reaktionsprod. (grünliche viscose M.) mit W. (nach einigen Stdn.). Der Ätherrückstand wird erst im Vakuum, dann unter Atm.-Druck in 3 Fraktionen zerlegt. — 1. Fraktion. Kp. 125—135°. Farblos, von ammoniakal. Geschmack u. schimmelartigem Geruch, halogenfrei, N-haltig. Mit k. 5% ig. HCl wird die N-freie Grundsubstanz isoliert: *Äthyltrimethylenketon*, $[CH_2]_3 > CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp. 132° (korr.), DD. 3,6, $n_D^{20} = 1,4293$, von angenehm campherartigem Geruch (vgl. BRUYLANTS, Bull. Acad. roy. Belgique,

Classe des sciences 1908. 1011; C. 1909. I. 1859). Ausbeute 23–25%. — *Semicarbazon*, F. 134–135°. — Die B. ist wie folgt zu erklären:

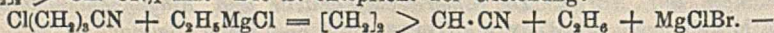


3. Fraktion. Kp. 175–185°. Gibt bei weiterer Fraktionierung *Äthyl-γ-chlorpropylketon*, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Fl. von angenehmem, stechendem Geruch, Kp. 182–183°, Kp.₁₅ 77,5–78,5°, D.₄²⁰ 1,0269, n_D²⁰ = 1,4411, M_D = 34,57, ll. außer in W. Ausbeute 14–17%. — *Semicarbazon*, F. 98–99°, ll. in A., CH₃OH, zersetzlich. — Das Keton geht mit h. KOH quantitativ in Äthyltrimethylenketon über, letzteres wird mit rauchender HCl wieder rückwärts aufgespalten. — HBr u. HJ scheinen analog zu wirken. — 2. Fraktion. Kp. 135–175°. Ausbeute 1%. Im wesentlichen ein Gemisch der beiden beschriebenen Ketone. Außerdem wurde eine geringe Menge von Kp. 160–170° herausfraktioniert, die ein Semicarbazon vom F. 115° liefert. Ist offenbar nicht völlig reines *Äthylamylketon*, wie folgt entstanden:

$$\begin{array}{l} \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \xrightarrow{+2\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}} \text{MgClBr} + \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{NMgBr} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5. - \end{array}$$

B. Einw. von 2 Mol. C₂H₅MgBr. Verlauf qualitativ ebenso, quantitativ etwas abweichend. Entw. von 8,9–9 l C₂H₆ auf 1 g-Mol. Nitril vor u. von ca. 18 l bei der Zers. mit W. (nach 24 Stdn.). Ausbeuten: 28–30% Äthyltrimethylenketon, 27–31% Äthyl-γ-chlorpropylketon, 2% Fraktion 2.

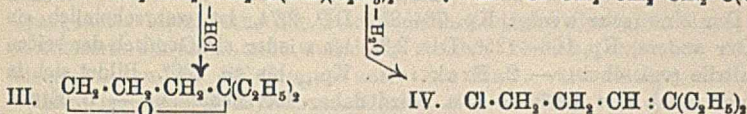
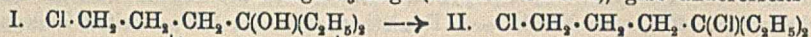
Zwecks Gewinnung des N-haltigen Zwischenprod. der 1. Fraktion wurde diese nach der von MOUREU u. MIGNONAC (Ann. de Chimie [9] 14. 322; C. 1921. I. 497) für die Isolierung von Ketiminen angegebenen Methode mit HCl-Gas in Ä. behandelt. Kein Nd. Unter 14–16 mm gehen erst beträchtliche Mengen Äthyl-γ-chlorpropylketon über, dann folgt bei 160–170° das im Kühlrohr erstarrende, äußerst hygroskop. u. daher nicht ganz rein zu gewinnende *Äthyltrimethylenketiminchlorhydrat*. Sil. in W. u. A., wl. in Ä., ll. in Äthyl-γ-chlorpropylketon, daher das Ausbleiben des Nd. (vgl. oben). Die wss. Lsg. enthält Cl⁻, reagiert sauer, verträgt kurzes Erwärmen ohne Zers. des Ketimins. Mit k. NaOH tritt der schimmelartige Geruch des Ketimins, mit w. NaOH neben NH₃ der campherartige Geruch des Ketons auf. — Das freie *Äthyltrimethylenketimin* wird durch Behandeln einer äth. Suspension des Chlorhydrats mit NH₃-Gas erhalten. Sich schnell gelb färbende Fl. von schimmelartigem Geruch u. alkal. Geschmack, Kp. 127–128°, sil., bläut Lackmus. — Der bei der Darst. der Ketone erhaltene teerige Vakuumdest.-Rückstand (20–30% vom angewandten C₂H₅MgBr) gibt an Bzl., in dem er größtenteils unl. ist, sehr geringe Mengen eines Prod. ab, das aus 20%ig. A. in Nadeln, F. 215°, kristallisiert. Die Analyse weist auf ein *polymeres Trimethylenitril*, $[(\text{CH}_2)_2 > \text{CH} \cdot \text{CN}]_x$ hin. Die B. entspricht der Gleichung:



Die übrige M. löst sich in W., wird von Salzen wieder gefällt, gibt mit Brom- u. Jodwasser rotbraune, amorphe, in W. unl. Additionsprod.

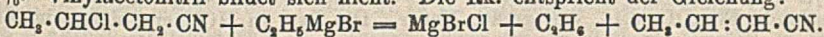
Anhang. Einw. von C₂H₅MgBr (Überschuß) auf Äthyl-γ-chlorpropylketon: Starke Erwärmung, kein C₂H₆, teilweise Ausscheidung des krystallin. Additionsprod. Zers. mit verd. H₂SO₄, Fraktionierung im Vakuum, dann bei Atm.-Druck: 3 Fraktionen. — 1. Fraktion. Reagiert weder mit HCl noch Br₂. Es liegt *Diäthyltetramethylenoxyd* (III.) vor, isomer mit dem erwarteten bekannten Diäthyltrimethylenearbinol. Bewegliche Fl. von campherartigem Geruch u. brennendem Geschmack, Kp. 145–150°, DD. 4,428, D.₄²⁰ 0,8703, n_D²⁰ = 1,4317, M_D = 38,17,

ll. außer in W. — 2. Fraktion. Besteht hauptsächlich aus *Diäthylallylcarbinolchlorid* (IV.). Fl. von angenehm harzigem Geruch u. brennendem Geschmack, Kp. 173°, DD. 5,160, D.²⁰ 0,9102, n_D²⁰ = 1,4524, M_D = 43,46, ll. außer in W. Addiert 1 Mol. Br₂ zu einem gelblichen viscosen Öl. — 3. Fraktion. Kp.₁₅ 90 bis 105°. Fällt einerseits k. AgNO₃-Lsg. (tertiäres Chlorid), gibt andererseits die



Rk. von DENIGÈS auf tertiäre Alkohole. Ist auch dem Cl-Gehalt nach ein Gemisch des *tertiären Chlorhydrins* (I.), also des n. ersten Einwirkungsprod., mit seinem *Chlorid* (II.). Eine Trennung der beiden Körper war nicht möglich. — Zur Kontrolle hat Vf. die Verbb. I.—IV. auch aus γ -Chlorbuttersäureäthylester u. C₂H₅MgBr, entsprechend der Methode von VON AERDE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 929; C. 1909. I. 832), dargestellt. Auch hier gelang die Isolierung von I. nicht, da es selbst unter vermindertem Druck immer obige Zers. erleidet, bei längerem Stehen sogar freiwillig.

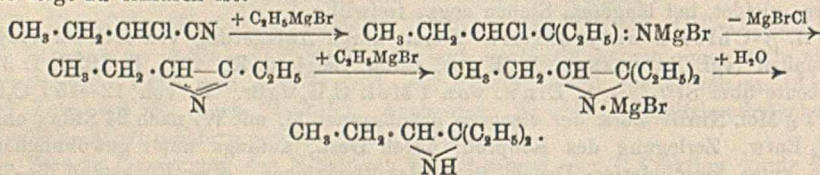
II. β -Chlor-n-butyronitril. Darst. durch Anlagerung von HCl an Vinylacetonitril (vgl. BRUYLANTS, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 175; C. 1923. I. 37). Ausbeute über 87%. — A. Einw. von 1 Mol. C₂H₅MgBr. B. von 12—15 l C₂H₆ auf 1 g-Mol. Nitril. Zers. der viscosen grünbraunen M. mit W. nach 24 Stdn., ohne C₂H₆-Entw. Zerlegung des Rohprod. durch Dest., anfangs unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck, in 2 Hauptfraktionen. Der Rückstand (6—7% vom angewandten Nitril) ist ein sprödes, dunkles Harz. — 1. Fraktion. Kp. bis 126°. Angenehm riechende, nur schwach ketonhaltige Fl. Wird durch Dest. nochmals in 2 Teile zerlegt. Der erste (Kp. bis 125°) ist ein Gemisch der von BRUYLANTS (l. c.) auf anderem Wege dargestellten beiden isomeren *Crotonensäurenitrile*, die durch 14fache Dest., teilweise über P₂O₅, getrennt wurden. — *Nitril I.* Kp. 107—108°, DD. 2,39, D.²⁰ 0,8225, n_D²⁰ = 1,4162, M_D = 20,48. — *Nitril II.* Kp. 120—122°, DD. 2,38, D.²⁰ 0,8224, n_D²⁰ = 1,423, M_D = 20,38. — Gesamtausbeute 52%. Vinylacetonitril bildet sich nicht. Die Rk. entspricht der Gleichung:



Der zweite Teil (Kp. über 125°) ist hauptsächlich ketonartiger Natur, konnte jedoch wegen seiner geringen Menge (ca. 2%) weder durch Dest. noch über die Semicarbazone zerlegt werden. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von *Äthyl- β -chlorpropylketon* u. *Äthylpropenyketon* vor. — 2. Fraktion. Kp.₁₅ 215—245°. Gelbes, viscoses Öl, das mit absol. Ä. fest wird. Ist hauptsächlich *trimeres Crotonensäurenitril*. Seidige Nadeln, F. 173—174°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., Aceton, h. Bzl. u. Chlf. (vgl. VAN GENECHTEN, Dissert. Löwen 1922). Ausbeute ca. 30%. — B. Einw. von 2 Mol. C₂H₅MgBr. Verläuft qualitativ wie mit 1 Mol., abgesehen davon, daß keine Ketone entstehen, quantitativ abweichend. Bei der Rk. tritt etwas mehr, bei der Zers. auch hier kein C₂H₆ auf. Hauptreaktionsprod. ist trimeres Crotonensäurenitril, die Ausbeute an monomeren Nitrilen beträgt nur 4—5%. Dest.-Rückstand 10%.

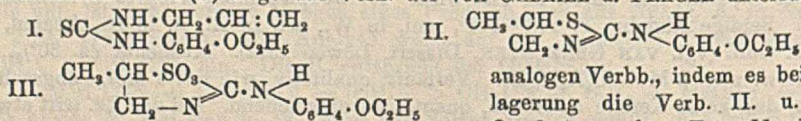
III. α -Chlor-n-butyronitril. Darst. vorteilhaft aus dem bisher nicht beschriebenen α -Chlorbutyramid. Dieses wird erhalten: 1. Aus α -Chlorbutyrylchlorid u. verd. NH₃ unterhalb 0°. Ausbeute ca. 70%. (Nebenbei beobachtete Vf. beim Chlorieren eines Gemisches von Buttersäure u. Butyrylchlorid ein Prod. von Kp.₁₅ 125—130°, das seinem Verh. nach α -Chlorbuttersäureanhydrid sein muß). — 2. Aus α -Chlorbuttersäuremethylester mit konz. NH₃ (einige Stdn.). Ausbeute ca. 60%. —

Das Amid bildet Nadeln, F. 81°, ll. in W., A., Ä., unl. in PAe. Die Dehydrierung erfolgt mit überschüssigem SOCl_2 nach MICHAELIS u. SIEBERT (LIEBIGS Ann. 274. 312). Das Nitril sd. bei 142–143°. Ausbeute 50–60%. — A. Einw. von 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. B. von 8–9 l C_2H_6 auf 1 g-Mol. Nitril. Bei der Zers. der dunklen viscosen M. tritt kein C_2H_6 mehr auf. Weiter wie bei II. Teeriger Dest.-Rückstand ca. 40% vom Nitril. — 1. Fraktion. Kp. bis 130°. Weitere Zerlegung in 2 Teile. Der eine (sehr wenig), Kp. 76–85°, DD. 2,74, ist wahrscheinlich ein *Hexadien*. Der andere, Kp. 106–125°, DD. 2,33, ist wieder ein Gemisch der beiden Crotonsäurenitrile (vgl. oben). — 2. Fraktion. Kp.₁₄ bis ca. 200°. Bildet sich in größerer Menge nach der Methode B u. wird daher dort behandelt. — B. Einw. von 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Entw. von 10 l u. bei der Zers. mit W. von noch 4 l C_2H_6 auf 1 g-Mol. Nitril. Bei der Dest. des Prod. unter Atm.-Druck bis 140° wird wenig Crotonsäurenitril, aber kein ungesätt. KW-stoff erhalten. Die Vakuumdest. des Restes liefert 2 Fraktionen. Dest.-Rückstand ca. 20% vom angewandten Nitril. — 1. Fraktion. Kp.₁₃ 70–100°. Durch wiederholte Dest. unter Atm.-Druck — zwischendurch wird mit CaCl_2 behandelt, mit dem das Prod. sich lebhaft verbindet — wird daraus eine *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ isoliert, deren B. u. Konst. eines Äthylenimids wie folgt zu erklären ist:



Schwach viscos, angenehm riechende Fl., Kp. 157–158°, DD. 4,21. Stark bas., raucht in Berührung mit HCl u. löst sich darin unter Erhitzung. Die Lsg. hinterläßt beim Eindampfen das Chlorhydrat, das sich auch durch Einleiten von HCl -Gas in die unverd. Substanz bildet; Nadeln, F. 185–186°, sl. in W.; die sd. Lsg. zers. sich nicht. — Chloroplatinat, gelb, krystallin., zl. in W., A., unl. in Ä. — Die Base absorbiert 1 Mol. Br_2 , das Prod. riecht stechend u. fällt sofort AgNO_3 . Zweifellos wird der H der NH -Gruppe durch Br substituiert. — 2. Fraktion. Kp.₁₃ 100–240°. Es wurde ein von 118–123° sd. Teil herausdest. Schnell dunkel werdende Fl., DD. 6,16, von gesätt. Natur. Die Lsg. in HCl zers. sich beim Eindampfen völlig. Könnte dem N-Gehalt nach ein Polymeres des obigen Äthylenimids sein. — Ketone bilden sich weder unter A noch unter B. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 26–51. Löwen.) LINDENBAUM.

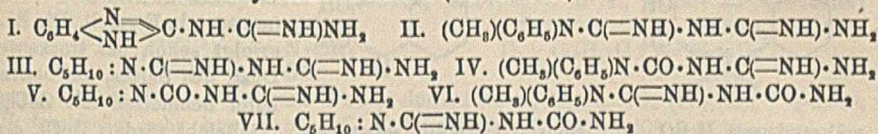
Friedrich Mehler, *Zur Kenntnis aromatischer Thioharnstoffe*. Das s. *Allyl-phenetothiocarbamid* (I.) zeigt das Verh. der von GABRIEL u. PRAGER untersuchten



Verb. III. liefert. Es ist nicht nitrierbar. (Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 12. 36–48. 1921; Ber. ges. Physiol. 19. 372. Ref. ROSENMOND.) SPIEGEL.

G. Pellizzari, *Alkylderivate des Dicyandiamids und des Dicyandiamidins*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 51. I. 224; C. 1922. III. 763.) Während das Phenylbiguanid (I.) durch HNO_3 lediglich in o-Phenylencyanguanidin übergeführt wird, geht die Rk. bei anderen disubstituierten Derivv. des Biguanids, die sich aber vom ersteren dadurch unterscheiden, daß die beiden substituierten H-Atome der gleichen NH_2 -Gruppe angehören, noch in einer anderen Richtung vor sich. Sowohl aus

Phenylmethylbiguanid (II.) als aus *Piperidylbiguanid* (III.) entstehen neben den entsprechenden *Cyanguanidinen* auch *Guanylphenylmethylharnstoff* (IV.), bzw. *Guanyl-piperidylharnstoff* (V.), die sich durch Ersatz der NH-Gruppe durch O u. zwar in der substituierten Hälfte des Biguanidmol. von ihren Ausgangsmaterialien ableiten. Das nur monosubstituierte *Phenylbiguanid* wird durch HNO₃ dagegen lediglich in den entsprechenden Harnstoff übergeführt, ohne daß sich das Phenylderiv. des Cyanguanids bildet. Aus den beiden disubstituierten Cyanguanidinen, die auch als substituierte Dicyandiamide aufgefaßt werden können, entstehen durch Wasseranlagerung an die CN-Gruppe unter der Einw. verd. Säuren die den oben erwähnten isomeren Guanylharnstoffderiv. (VI. u. VII.):

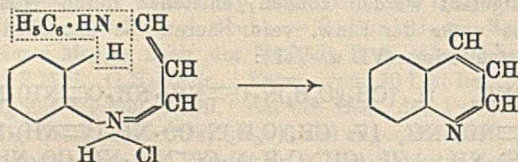


Versuche. *Phenylmethylbiguanid* (II.), aus Methylanilinchlorhydrat u. Dicyandiamid durch 8-std. Kochen ihrer wss. Lsg. — *Phenylmethylcyanguanidin*, C₉H₁₀N₄, aus W. Blättchen vom F. 143°, zl. in A. u. Chlf., ll. in Bzl., wl. in Ä. u. CCl₄. Das *Chlorhydrat* zers. sich gegen 185°, u. wird von W. hydrolyt. gespalten. — *Guanylmethylphenylharnstoff*, C₉H₁₂ON₄ (IV.), kristallisiert, über das Nitrat gereinigt, aus W. in prismat. Krystallen oder sphär. Aggregaten vom F. 175°. Die Schmelze wird fast augenblicklich wieder undurchsichtig infolge B. einer festen Substanz. Er ist ll. in A., wl. in Bzl., Ä. u. Chlf., reagiert alkal. gegen Lackmus. Nitrat, aus W. lange Nadeln, Zers. bei ca. 190°. — *Phenylmethylguanylharnstoff* (VI.), aus W. Nadeln vom F. 141°, die sich bei 160–70° unter Gasentw. zers., l. in W. u. A., wl. in Ä. u. Bzl., reagiert gegen Lackmus alkal.; gibt mit CuSO₄ u. NH₃ einen pfirsichblütenroten Nd., während das Isomere hellblaue Flocken liefert. — *Piperidylcyanguanidin*, C₇H₁₃N₄, aus W. Blättchen F. 172–73°, zl. in A., wl. in Bzl., ll. in Chlf., gegen Lackmus neutral. — *Guanylpiperidylharnstoff*, C₇H₁₄ON₄ (V.), aus W. prismat. Krystalle oder dünne Nadeln vom F. 177–178°, ll. in A. wl. in Bzl. u. Chlf., bläut Lackmus. Pikrat, aus A. gelbe Blättchen vom F. 190° unter Zers. u. B. einer festen Substanz. — *Piperidylguanylharnstoff* (VII.), Sirup. Pikrat kristallisiert aus A. in gelben Nadeln vom F. 245°, wl. in W. — *Guanylphenylharnstoff*, C₈H₉ON₄, aus W. große Krystalle vom F. 143–144°, ll. in A., zl. in Ä. u. W., swl. in Bzl., reagiert alkal., gibt mit CuSO₄ einen hellblauen Nd. [wahrscheinlich Cu(OH)₂], der sich auf Zusatz von NH₃ löst. Allmählich scheidet sich daraus ein leuchtend grünes Pulver aus. Nitrat aus W. Krystalle, die sich bei 211–213° zers., l. in A. — Pikrat, aus W. feine Nadelchen, die sich von 230° an allmählich zers.; zl. in A. — Bei der Hydrolyse des Guanylphenylharnstoffs mit verd. HNO₃ entstehen Guanidin, Anilin u. CO₂. (Gazz. chim. ital. 53. 384–92. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLE.

E. Kesser und H. Zocher, *Kolloidchemische Studien an Uratgallerten*. Die Legg. der Urate gleichen insofern denjenigen der Seifen, als beide Hydrokolloide von Alkalisalzen organ. Säuren sind, die hohe elektr. Leitfähigkeit besitzen, u. in denen offenbar Gleichgewicht besteht zwischen den kolloid u. kristalloid gelösten Anteilen. Die nach H. SCHADE gewonnenen Gallerten aus Li-Uratlsgg. zeigen bei der mkr. Unters. opt. anisotrope, negativ doppelbrechende Anteile; daneben radialstrahliges Material. Der Gallertbildung geht beim Li-Urat eine Trübung voraus, die nach Entstehen der Gallerte größtenteils wieder verschwindet u. vielleicht als tropfige Entmischung zu deuten ist. Eine Elastizität der Gallerten ist nicht zu beobachten. Deshalb bleiben Deformationen bestehen. (Kolloidchem. Beihefte 17. 189–218. Berlin.) LIESEGANG.

W. König, *Über eine neue durchsichtige Chinolinsynthese*. BLAISE u. MAIRE

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 667; C. 1908. II. 174) haben auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei den Synthesen von SKRAUP u. DOEBNER-MILLER der Ringschluß nicht durch Abspaltung von W., sondern durch die von Arylamin aus einer intermediär entstandenen Schiffschen Base, bezw. einem Anilid zustandekommen könne, aber doch dem ersten Vorgang für Deutung der Rkk. den Vorzug gegeben. Jene Deutung aber gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtung des Vfs., daß sich die aus Propargylacetal nach CLAISEN leicht gewinnbaren gelben



Salze der *Dianilide des β -Oxyacroleins* recht glatt in Chinolin überführen lassen (nebensteh. Formel). Die Rk. erfolgt schon bei trockener Dest. des Salzes, am besten beim Schmelzen mit $ZnCl_2$,

während mit H_2SO_4 nur Spuren Chinolin entstehen. Vielleicht fördert $ZnCl_2$ die Umwandlung der hypothet. Antiform in die zum Ringschluß geeignetere Synform. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1853—55. Dresden, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Oscar Walter Snow und John Frederick Smerdon Stone, *Eine Bemerkung zur Photosynthese von Aminen*. Vff. vertreten die Ansicht, daß die Beweismittel unzureichend sind, die BALY, HEILBRON u. STERN (Journ. Chem. Soc. London 123. 185; C. 1923. I. 1126) für ihre Photosynthese von *Methylamin*, *Pyridin* u. *Coniin* aus CO_2 u. NH_3 erbringen. Wie insbesondere WERNER (Journ. Chem. Soc. London 111. 844; C. 1918. I. 819) zeigte, entsteht bei Einw. von NH_4Cl auf CH_2O , welches letzteres ja von BALY, HEILBRON u. STERN als Ausgangsprod. ihrer Photosynthese aufgefaßt wird, CH_3NH_2 neben $(CH_3)_2NH$, *Tetramethylmethylen-diamin*, $[(CH_3)_2N]_2CH_2$ (Pikrat, F. ca. 95°, sehr instabil, geht leicht in Dimethylaminpikrat u. CH_2O über), u. *Methylmethylenimin*, $CH_3N:CH_2$ (Pikrat, F. 124°, DUDEN u. SCHARF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 936 [1895] geben 127°). Diese Amine geben mit den von BALY, HEILBRON u. STERN zur Prüfung auf Coniin verwendeten Reagenzien solche Ndd. u. Farbrkk. (Tafel im Original), daß sie dadurch von Coniin nicht unterscheidbar sind. Sie haben auch dieselbe physiol. Curarewrkg. auf Froschmuskeln wie das Coniin (Tafel im Original). — Das angeblich photosynthetisierte Pyridin wiesen BALY, HEILBRON u. STERN mit einem Chloroplatinat nach, das 15° zu tief schmolz, u. der Geruchsprobe beim Verreiben mit Borax. Die oben angeführten von WERNER (l. c.) dargestellten Amine dürften sich aber ebenfalls in der Lsg. befinden, u. es ist wohl unmöglich, Pyridin im Gemisch mit so stark riechenden Körpern durch den Geruch nachzuweisen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1509—15. Oxford, Dyson Perrins Lab.) BEHRLE.

Georges Tanret, *Über einige Basen vom Typus des Tropacocains, Derivate des Pseudopelletierins. Benzoylmethylgranatolin*, $CH_3 \cdot N < C_7H_{12} > CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, durch Benzoylieren von *n*-Methylgranatolin (durch Red. von Pseudopelletierin mit Na u. absol. A.); Chlorhydrat wird aus absol. A. umkristallisiert, F. 264—266°, l. in 1,5 Teilen W. — Base fast farbloses Öl, unl. in W., Kp_{24} 230°. Sulfat enthält 3 H_2O , F. 181°; Nitrat F. 227°; Bromhydrat u. Jodhydrat swl. in W.; Jodmethylat fast unl., F. über 300°. — Wirkt subcutan auf Tiere weniger giftig wie Cocain u. giftiger als Tropacocain, Methylgranatolin u. Pseudopelletierin. — *Cinnamylmethylgranatolin*, aus Methylgranatolin u. Cinnamylchlorid. F. 62—63°. Salze sind wl., Nitrat in 190, Jodhydrat in 240 Teilen W. (14°). — *p*-Nitrobenzoylmethylgranatolin, $CH_3 \cdot N < C_7H_{12} > CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Methylgranatolin u. *p*-Nitrobenzoylchlorid. Chlorhydrat weiße, bitterschmeckende Nadeln, l. in 46 Teilen W. (15°). Base F. 149—150°. — *p*-Aminobenzoylmethylgranatolin, $CH_3 \cdot N < C_7H_{12} > CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, durch Red. des Nitroderiv. mit Eg. u.

Fe. Weiße Krystalle, F. 194—196°. Chlorhydrat wl. (l. in 35 Teilen W.); sein Anästhesievermögen ist schwächer als das der vorbeschriebenen Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1659—62.) DIETZE.

H. Kondo, E. Ochiai und T. Nakajima, *Neue Alkaloide aus Sinomenium acutum* Rehd et Wils, *Menispermaceae* (*Ötsuzura-fuji*). *Über Sinomenin und Diversin*. I. Mitteilung. *Sinomenin*, weiße, sternförmig gruppierte Krystalle (aus Bzl.), 2 F. 161 u. 182°, $C_{19}H_{23}NO_4$ oder $C_{18}H_{21}NO_4$ (I.). Hydrochlorid 2 Mol. H_2O , F. 231°, $[\alpha]_D^{17}$ (wasserfrei): $-82,4^\circ$. *Sinomenin* reduziert Ag u. Au aus den Lsgg. L. in NaOH, mit $FeCl_3$ grünblau, mit $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$ Monobenzoylverb., mit Diazomethan Monomethylverb. *Diversin*, amorph, l. in Ä., F. 80—93°, reduziert



noch stärker Au u. Pt; mit $FeCl_3$ dunkelbraun, $C_{20}H_{27}NO_5$ (II.) $[\alpha]_D^{17} +6,98^\circ$. Hydrochlorid sehr hygroskop., $C_{20}H_{27}NO_5 \cdot HCl$, F. 135—140°. — *Sinomenin* u. *Diversin* stehen mit den Alkaloiden der Pareirawurzel von *Chondrodendron tomentosum* (Bebeerin, Isobebeerin, β -Bebeerin u. *Chondrodin*) in nahen Beziehungen. (Journ. Pharm. Soc. Japan 497. 39—41.) DIETZE.

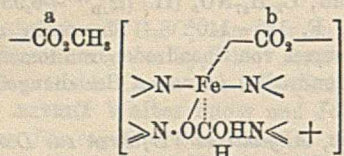
Maurice François und Louis Gaston Blanc, *Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Alkaloidjodbinmate im kristallisierten Zustand*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1203; C. 1923. III. 231.) Drei Bi-Standardlsgg. wurden wie folgt hergestellt. I. Eine Suspension von 60 g Bi-Subnitrat in 600 ccm W. versetzt man unter Schütteln mit 280 g KJ, darauf mit 50 ccm konz. HCl, füllt auf 1 l auf u. filtriert. II. Eine Suspension von 50 g Bi-Carbonat in 500 ccm W. wird mit 100 ccm HCl versetzt; man trägt 250 g KJ ein, füllt auf 1 l auf u. filtriert. III. Man schüttelt 50 g feinst gepulvertes Bi, 38,10 g Jod, 200 g wasserfreies NaJ u. 600 ccm W. mindestens 30 Min., füllt auf 1 l auf u. filtriert. Zur Gewinnung kristallisierter Salze eignet sich I. am besten, doch wird in stark saurer Lsg. viel J ausgeschieden; man mischt die stark salzsaure Alkaloidlsg. mit der Bi-Lsg. in der Wärme, nachdem man die Mischungsverhältnisse ausprobiert hat, bei denen in der Hitze klare Lsg. eintritt. Zur Darst. des kristallisierten *Morphinsalzes* erwärmt man 1 l von II. auf 95° u. setzt dazu ein 95° h. Gemisch von 5 g salzsaurem Morphin u. 200 ccm HCl in 1 l W. u. läßt innerhalb 48 Stdn. langsam erkalten. In ähnlicher Weise wurden kristallisierte Salze von *Caffein*, *Theobromin*, *Codein*, *Chinin*, *Atropin*, *Arecolin*, *Pilocarpin*, *Sparteïn*, *Nicotin*, *Anilin*, *Pyridin* u. *Chinolin* dargestellt. Ihre Zus. entspricht der Formel $(BiJ_3)_m \cdot (Alc \cdot HJ)_n$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 333—41.) RICHTER.

A. Hamsik, *Über das Hydroxyhäminanhydrid*. Bei Verss., das Hydroxyhämin von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 101. 46; C. 1918. I. 628) darzustellen, gelangte Vf. zum *Hydroxyhäminanhydrid*, $C_{24}H_{31}O_4N_4Fe$. Analyse ergab etwas zu kleinen C-Gehalt, erklärlich durch Verunreinigung durch eine kleine Menge Cl. Die Verb. ist verschieden vom O-Dehydrohalogenhämin von KÜSTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 391; C. 1904. I. 678) u. kann fast quantitativ in *Chlorhämin* übergeführt werden.

Versuche. *Hydroxyhäminanhydrid*. 1 l defibriniertes Ochsenblut, verd. mit 3 l einer verd. Lsg. von Eg. u. Na-Acetat, wird gekocht. Der Nd. wird abfiltriert, chlorfrei gewaschen mit sd. W. u. mit 2—4 l 90—95%ig. A., der 2% Oxalsäure (oder H_2SO_4) enthält, behandelt. Dann wird durch Leinen gepreßt u. filtriert, zu je 1 l Lsg. $1\frac{1}{2}$ —2 l sd. W. gefügt u. 10—15 Min. gekocht, der Nd. wird mit W. chlorfrei, dann mit h. A. u. schließlich mit Ä. im Soxhlet gewaschen, in Luft u. dann über H_2SO_4 getrocknet. 1 l Blut gibt 3,5—4 g eines braunvioletten Pulvers, u. Mk. rhomboedr. Täfelchen oder nur kristallinisch. Unl. in W., verd. Säuren, u. Ä., Chf., swl. in Eg., in Chlf.-haltigen Pyridin, wl. in verd. alkoh. H_2SO_4 ,

langsam l. in 5%ig. Sodalsg., verd. NH_3 , langsamer l. als Hämatin in verd. NaOH . Geht mit NaCl -haltigem sd. Eg. (oder A., Ä., Aceton) (15 Min.) in 90% Ausbeute in TEICHMANNsche Krystalle des *Chlorhämins*, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$, über. (Publications de la Fac. de Méd. Brno, RČS [Tschechisch] 1. 1—11. 1922. Sep. vom Vf.) BEHRLE.

William Küster und Erhard Willig, *Über Formylhydroxyhämine*. In Fortsetzung der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 98; C. 1922. III. 53) beschriebenen Verss. gelang es, nach der Methode von MÖRNER ein kristallisiertes β -Monomethylformylhydroxyhämין, $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeO}\cdot\text{COH}$, in der Pseudoform zu erhalten, die sich vom echten Häm in durch die Löslichkeit in angesäuertem A. unterscheidet. Das Prod. ist l. in 1%ig. NaOH , in h. 5%ig. Soda, Pyridin, Anilin, Benzonitril, Methyläthylketon, Eg. u. angesäuertem CH_3OH ; unl. in A., Chlf. u. Aceton. Die Verb. ist isomer mit dem von PARTOS dargestellten α -Häm in, sie konnte jedoch nicht in dieses übergeführt werden. Sie entsteht aus dem α -Typus durch Umlagerung, deren



möglicher Verlauf näher erörtert wird u. voraussichtlich zu Bindungen führt, wie sie durch nebenstehende Formel wiedergegeben wird. HCOOH allein vermag danach das Carboxyl a nicht aus der Sphäre des Fe zu verdrängen, wodurch der α -Typus erhalten bleibt. Dies erhellt aus dem Verh. eines zweiten Paares von isomerem Formylhydroxyhäm in, wovon die α -Form durch direkte Extraktion des Blutkoagulums mit Ameisensäure u. Aceton erhalten wird. Die nicht völlig reine β -Form wird aus der Lsg. des Sulfats in Aceton durch Zusatz von Ameisensäure gefällt. Bei den mit β -Monomethylformylhydroxyhäm in in Benzonitril ausgeführten Leitfähigkeitsbest. ergab sich ein sehr niedriger Wert, der mit wachsender Verd. stetig abnahm u. bei einer Verd. von 1:3200 kaum noch meßbar war. Mit der Dauer der Aufbewahrung der Benzonitrillsg. findet jedoch eine Zunahme der Leitfähigkeit statt, wobei eine Veränderung des Hämins erfolgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 130—42. Stuttgart, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

The Svedberg und Eric R. Jette, *Die Kataphorese von Eiweißstoffen*. Vff. bestimmen die Geschwindigkeit der Wanderung von *Eiweißmoll.* unter dem Einfluß eines elektr. Feldes, indem sie das Fluoreszenzlicht, das bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftritt, auf die photograph. Platte wirken lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 954—57. Madison [Wisc.]) SONN.

Emil Abderhalden und Walter Stix, *Weiterer Beitrag zur Frage der Konstitution der Proteine. Untersuchungen über den Aufbau des Seidenfibroins*. Entsprechend dem früher von ABDERHALDEN u. FUNK (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 436; C. 1910. I. 1364) benutzten Verf. versuchen Vff. über die Anordnung der, in einem aus Seidenfibroin durch partielle Hydrolyse dargestellten Pepton, enthaltenen Aminosäuren: Tyrosin, Glykokoll, Alanin u. Serin, dadurch Aufschluß zu erhalten, daß sie das Peptongemisch — bei bicarbonatalkal. Rk. — mit einer dem Gehalt an freien NH_2 -Gruppen entsprechenden Menge 2-4-Dinitrochlorbenzol umsetzen, mit HCl hydrolysierten u. diejenigen Aminosäuren bestimmten, welche mit dem Dinitrophenylrest gekuppelt waren. Letztere waren nach der Veresterung mit alkoh. HCl in Ä. l. indes die nicht gekuppelten Aminosäuren als Esterchlorhydrate vorhanden waren. Tyrosin kuppelte unter diesen Bedingungen stets mit dem Dinitrophenylrest. Es konnten auch geringe Mengen eines Kupplungsprod. mit d-Alanylglycin, bezw. Glycyl-d-alanin isoliert werden. Da auch bedeutend mehr $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$, als dem vorhandenen freien NO_2 entsprach, bei der Rk. verbraucht wurde, wurde versucht, ob die Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ ebenfalls in Rk. tritt. Bei l-Leucylglycin reagierte jedoch nur das Leucyl. Dagegen reagieren Diketopiperazine. Das aus Glycinanhydrid erhaltene Prod. ist ölig, bei Leucylglycinanhydrid reagiert 1 Mol. mit

2 Mol. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$. — *Dinitrophenylalaninester*. Gelbe Krystalldrüsen. Sehr wl. in k., leichter l. in h. W., ll. in A. u. Ä. usw. F. 60°. — *Dinitrophenyltyrosin*. Gelb, amorph, unl. in k., l. in h. W., ll. in organ. Lösungsm. F. 57°. — *Dinitrophenyltyrosinester*. Gelb, amorph, F. 46°. — *Dinitrophenylacetyltyrosin*. B. aus Dinitrophenyltyrosin u. Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln, l. in organ. Lösungsm. F. 106°. — *Bisdinitrophenyltyrosin*. B. aus Tyrosin u. überschüssigem $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$, Krystalle aus CH_3OH . F. 84°. Verwendet man zum Abstumpfen der HCl NH_3 , so läßt sich ein Prod. mit 11,99% N vom F. 104° isolieren, möglicherweise $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2] \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Beim Kochen von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ mit NaHCO_3 in alkoh. Lsg. wird ein bei 80–81° schmelzendes Cl-freies Prod. erhalten, das in W. u. A. l. ist. Mit alkoh. NH_3 entsteht aus $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ ein Cl-haltiges Prod. vom F. 64°. Lange Nadeln. — *Dinitrophenylleucylglycin*. Krystallin. Prod. aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{W}$. F. 120°, ll. in Alkali. — *Dinitrophenylleucylglycinanhydrid* aus CH_3OH . Gelbes Prod. vom F. 75–76°. Der N-Gehalt stimmt auf eine Verb. von 1 Mol. Anhydrid mit 2 Mol. Dinitrochlorbenzol. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 143–56. Halle, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

W. W. Lepeschkin, *Über die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas des Plasmodiums*. Zur Unters. wurden die Plasmodien verwendet, die sich auf Kieferstümpfen entwickelt hatten u. sich in junge Fruchtkörper zu verwandeln im Begriffe waren. Der Gehalt an W. variierte zwischen 79,3 und 86, stieg aber bei nassem Wetter bis 94%. Der wss. Auszug lieferte ein klares, farbloses Filtrat. Die in W. l. Stoffe des Plasmodiums befinden sich hauptsächlich in Vakuolen u. teilweise auch im Protoplasma wasser gel.; die Grundmasse des Protoplasmas ist in W. unl. Die Trockensubstanz des Plasmodiums enthält im Mittel 40,7% in W. l. organ. Stoffe, die aus 14,2% Monosacchariden, 2,2% Eiweißkörpern u. 24,3% Aminosäuren, Purinbasen, Asparagin usw. bestehen. Die in W. unl. organ. Stoffe (59,3%) bestehen aus 32,3% Nucleoproteiden, 2,5% freien Nucleinsäuren, 0,5% Globulin, 4,8% Lipoproteiden (Plasmatin), 6,8% neutralen Fetten, 3,2% Phytosterin, 1,3% Phosphatiden, 3,5% übrigen organ. Stoffen (Polysaccharide, Farbstoffe, Harze); 4,4% Mineralstoffe, von denen ungefähr die Hälfte durch W. ausziehbar ist. Im Protoplasma der Plasmodien sind also, wie bei den Leukocyten, die Nucleoproteide ein Hauptbestandteil. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 179–87.) RAMMSTEDT.

W. Ruhland, *Über die Verwendbarkeit vitaler Indicatoren zur Ermittlung der Plasmareaktion*. Durch elektrometr. Messung u. colorimetr. Best. mit Puffergemischen wurde nachgewiesen, daß die Rk. des lebenden Plasmas durch „Vitalindicatoren“ (Prune pure Sandoz; Chrysoidin BASF; Gentianaviolett) weder bestimmt, noch auch nur annähernd beurteilt werden kann. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 252–54.) RAMMSTEDT.

I. Pflanzenchemie.

L. Lindet, *Über die Koagulation des Latex*. Vf. vergleicht die Rolle des CaCl_2 bei der Koagulation des Latex nach VERNET (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 719; C. 1923. I. 255) mit der von ihm gefundenen (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 122; C. 1914. II. 726) Rolle des CaCl_2 bei der Koagulation des Milchcaseins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 798–99.) BEBRE.

Hartwig Franzen † und Hans Kaiser, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. XXVIII. Mittlg. *Über die durch Bleiacetat fällbaren Säuren der Tamarinden (Tamarindus indica)*. (XXVII. vgl. FRANZEN u. OSTERTAG, Biochem. Ztschr. 136. 327; C. 1923. III. 939.) Bei der Verarbeitung von 27 kg Tamarinden nach dem von FRANZEN u. HELWERT (Biochem. Ztschr. 136. 291; C. 1923. III. 939)

benutzten Verf. wurde festgestellt, daß die durch Pb-Acetat fällbaren Säuren der Tamarinden überwiegend aus Weinsäure bestehen. Daneben sind geringe Mengen Äpfelsäure u. Spuren von Oxalsäure, Bernsteinsäure u. Citronensäure vorhanden. Weinsäure u. Äpfelsäure ließen sich durch Überführung in die Ester u. die Hydrasie trennen. 1 Tl. Weinsäurehydrazid — Prismen, F. 186° — löst sich in 1400 Tln. sd. A., 1 Tl. Äpfelsäurehydrazid in 800 Tln. — *Benzylidenweinsäure-dihydrazid*, $C_{12}H_{18}O_4N_4$. Flockig. Mkr. Blättchen von unregelmäßig begrenzten Flächen. Bräunung bei 210°, Zers. bei 245°. Unl. in W., in k. Pyridin 1:1500, in h. 1:1000, in k. A. 1:60, in h. A. 1:50. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 80—94. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Basil Hughson Goudie, *Die ätherischen Öle in den Blättern von Librococcus Bidwillii*. Das Öl der in Neu-Seeland wachsenden Conifere Librococcus Bidwillii besteht aus 30% Terpenen, hauptsächlich d-Pinen, u. 70% stark linksdrehenden, entweder Cedren oder ein neues Sesquiterpen enthaltenden Sesquiterpenen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. 350—351 T. Dunedin [N. Z.], Univ. Otago.) DIETZE.

Victor Coppetti und Matias González, *Beitrag zum Studium des Stenocalix Pitanga-„Berg“ oder Eugenia Pitanga-Berg-Arech „Pitanga oder Nangapire“*. Die Resultate zahlreicher Analysen ergaben, daß die Hauptbestandteile des Blattes von Eugenia Pitanga eine Essenz sind, die aus Citronellol, Geranylacetat, Geraniol, Cineol, Terpinen u. KW-stoffen (Sesqui- u. Polyterpenen) sowie aus einem Harz, das aus verschiedenen Harzsäuren besteht, gebildet wird. Die Blätter enthalten weder Alkaloide, noch Bitterstoffe, Glykoside oder sonstige neutrale Substanzen. Das Blatt hat keine giftigen Eigenschaften. Die eupetischen, digestiven u. karminativen Eigenschaften, die man ihm zuschreibt, erklären sich aus dem äth. Öl, das es enthält. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 406—19. 1922. Montevideo.) SCHMELKES.

Eugène Lacroix, *Chitinhaltiges Grundgewebe der Muschel der porellanartigen Foraminiferen*. Beim vorsichtigen Entkalken der Schalen verschiedener Foraminiferen (Miliola, Pencroplis) findet man eine sehr feine, durchscheinende, schwach gelb gefärbte Membran, welche die äußeren Umrisse u. das innere Zellgewebe wiedergibt. Es besteht, wie die Flügeldecken der Insekten, aus Chitin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1673—74.) DIETZE.

Walter Mevius, *Beiträge zur Kenntnis der Farbstoffe und der Membranen von Haematococcus pluvialis*. Die infolge des gespeicherten Hämatochroms ziegelrot gefärbten Aplanosporen von *Haematococcus pluvialis* enthalten drei Carotinoide: Xanthophyll, Carotin u. das einbandige Haematochrom. Ein von ZOPF (Biol. Zentralbl. 15. 417) beobachteter zweibandiger gelber Farbstoff war nicht vorhanden; sehr wahrscheinlich war er ein Gemisch von Xanthophyll u. Carotin. Die eigentliche Wand der Aplanosporen besteht aus einer Hemicellulose, an deren Aufbau größtenteils 5-wertige Zucker beteiligt sind; inkrustiert ist dieselbe von einem den Cutinen nahestehenden Stoffe. Die keine Cellulose gebende Quellschicht der Zoosporen geht aus echter Cellulose hervor u. wird nach B. der Aplanosporenwand auch wieder in echte Cellulose verwandelt. Die Zellwände von *Haematococcus pluvialis* führen in den verschiedenen Entwicklungsstadien niemals Pektin, während die Wände des Vergleichsobjektes *Chlamydomonas angulosa* aus mit Pektin versetzten Hemicellulosen bestehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 237—42. Münster i. Westf.) RAMMSTEDT.

H. Martin Leake und B. Ram Pershad, *Die Färbung der Hülle des Mohnsamens (Papaver somniferum L.)*. An der Färbung sind 3 Faktoren beteiligt, eine „Strohfarbe“, ein „Blaßrot“ (pink) u. ein Blau. Die verschiedenen Kombinationen dieser Grundfarben werden geschildert. (Journ. of genetics 12. 247—49. 1922; Ber. ges. Physiol. 19. 510. Ref. SÜFFERT.) SPIEGEL.

Hugo Mische, *Über die Lebensdauer der Diastase*. Aus einem bestimmt 112, wahrscheinlich sogar 280 Jahre alten Roggenkorn wurden durch W. hitzeempfindliche Stoffe ausgezogen, die Stärke bis zu reduzierenden Zuckern abbauten. Diese wss. Auszüge unterschieden sich von solchen aus neuem Roggen nur durch die etwas geringere Wirksamkeit. — Ein ausgezeichnet erhaltener altägypt. *Emmer* aus einem Grabe der 18. Dynastie unterschied sich im mkr. Bild nur wenig von demjenigen jungen Weizens; die Stärke wird von J gebläut, ein wss. Brei ist ein gutes Nährsubstrat für Schimmelpilze. Von diastat. Wrkg. war selbst nach 4 wöchiger Einw. nichts zu bemerken. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 263—68.) RA.

G. Kita, *Industrielle Anwendung der Lipodiastase des Ricinussamens*. Auf Grund der Ergebnisse einer Unters. über die Einw. von Säuren auf die Lipodiastase, wegen deren Einzelheiten auf die Abhandlung verwiesen werden muß, gelangt Vf. zu den folgenden beiden Verff. der Darst. des Enzyms für techn. Zwecke. 1. Entschälte Ricinussamen (1,5 kg) werden mit W. (15 l) zerrieben, die Emulsion läßt man eine Nacht hindurch stehen, trennt sie von dem Sediment u. aktiviert sie durch eine Säure (10 cem Essigsäure). Die aktivierte Diastase sammelt sich dann (wie Sahne) an der Oberfläche an. 2. Entschälte Ricinussamen (150 g) werden mit Sojaöl (3 kg) zu einem Teig zerrieben u. durch ein Baumwollgewebe filtriert. Dann vermischt man mit W. (5 l) u. läßt absitzen. Die Emulsion mit der Diastase trennt sich dann von dem W., welches die größeren Teile enthält. Diese Operation wiederholt man noch zwei Mal u. fügt beim letzten Mal n. Essigsäure (100 cem) zum W. Man erhält auf diese Weise 3800 g Emulsion, so daß also 3000 g des ursprünglich angewandten Öls mit etwa 800 cem W. emulgiert sind. Man fügt noch 700 cem W. hinzu, um eine 50%ig. Emulsion zu erhalten. Bei Anwendung der so hergestellten Lipodiastasegemische zur Fettspaltung ist die Trennung des verd. Glycerins von der Fettsäureemulsion mittels einer Zentrifuge nicht schwierig. (Chimie et Industrie 9. 863—65. Kioto [Japan].) BÖTTGER.

Richard Willstätter und Friedrich Memmen, *Zur stalagmometrischen Bestimmung der lipatischen Tributyrinhydrolyse. Vierte Abhandlung über Pankreasenzyme*. (3. Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 93; C. 1923. I. 1133.) Für die Best. des Fettspaltungsvermögens stark verd. Lipasen im Blutsrum u. im Magensaft ist es vorteilhafter, statt der früher (l. c.) beschriebenen titrimetr. verfolgten Ölsäure-spaltung die von RONA u. MICHAELIS (Biochem. Ztschr. 31. 345; C. 1911. I. 1221) ausgearbeitete stalagmometr. Tributyrinspaltung anzuwenden. Die lipat. Butyrinspaltung unterliegt wie die Ölspaltung den quantitativ sehr bedeutenden Einflüssen der verschiedenartigen Begleitstoffe. Proteine wirken bei alkal. u. saurer Rk. stark hemmend. Bei alkal. Rk. erfolgt jedoch Aktivierung, wenn außer dem Albumin noch eine Seife (Na-Oleat) zugesetzt wird. Stark aktivierend wirkt Leucylglycylglycin. Seifen üben einen stark fördernden Einfluß aus. Die Wrkg. von Ca-Oleat ist bedeutend stärker als die von Alkaliseife u. für die ausgleichende Aktivierung besonders geeignet. Die Wrkg. ist durch das Auftreten komplexer Adsorbate zu erklären, in denen sowohl die Lipase wie das Tributyrin gebunden sind, während die Hemmung durch Albumin auf der Adsorption der einen Komponente des enzymat. Systems allein, nämlich der Lipase, beruhen mag. Die besondere Wrkg. der Kombination von Albumin u. Seife ließe sich auf die B. eines „gekoppelten“ Adsorbens zurückführen, nämlich einer Verb. von Albumin mit Seife. Der stalagmometr. Best. der Tributyrinspaltung, für die $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{500}$ der für die titrimetr. Best. erforderlichen Lipasemenge genügt, wird ein System ausgleichender Aktivierung bei $p_H = 8,6$ durch Zusatz von Albumin, Natriumoleat u. $CaCl_2$ zugrunde gelegt. Die Einheit der Lipase für die Spaltung des Tributyrins-Butyrase-Einheit (B. E.) wird als die Menge definiert, die unter den bestimmten Bedingungen die Abnahme der Tropfenzahl der Tributyrinlg. in 50 Min. um 20 bewirkt, d. i. um

etwa die Hälfte der Differenz zwischen den Tropfenzahlen von reiner Tributyrinlg. u. W. Die Bestst. wurden mit einem Wo. Ostwaldschen Stalagmometer ausgeführt. Das Tributyrin des Handels ist vor der Anwendung wiederholt mit W. auszuschütteln, wobei die Tropfenzahl der wss. Lsg. von 150 auf 130 zurückgeht. Es ist rein, wenn man aus einer größeren Menge 5—10 g, beim Schütteln, mit 200 ccm W. eine Lsg. von derselben Tropfenzahl wie aus drei Tropfen Tributyrin erhält. Je unreiner die Lsg., je höher also die Anfangstropfenzahl, desto kleiner ist die Abnahme. Sind Fremdstoffe, wie Dibutyrin, zugegen, deren Capillaraktivität zwar kleiner ist als die von Tributyrin, aber doch beträchtlich, so verlangsamt sich bald die anfangs rasch einsetzende Erhöhung der Oberflächenspannung u. die Tropfenzahl wird noch fern vom Wasserwert schon beinahe konstant. Je reiner die Esterlsg., desto rascher sinkt die Tropfenzahl bis in die Nähe des Wasserwertes.

Mit reinem Tributyrin zeigt sich kein erheblicher Unterschied zwischen Lipase aus Schweinepankreas und aus Pferdeserum. Der Einfluß der $[H]$ auf die Lipase wird von der Aktivierung u. Hemmung durch Begleitstoffe u. Reaktionsprodd. überdeckt. Da die angewandten Aktivatoren einen Phosphatpuffer nicht vertrugen, wurde ein Gemisch aus 1 Teil 2,5-n. NH_3 + 8 Teilen 2,5-n. NH_4Cl von $p_H = 8,6$ bei 18° verwendet. Um unbekannte Enzymmengen zu messen, werden die Analysenproben so gewählt, daß sie nicht wesentlich höher sind als das Zweifache u. nicht weniger als $\frac{1}{2}$ der B. E. Man gibt hinzu 30 mg Eieralbumin (gewöhnlich $\frac{1}{2}$, bis 1 ccm), 0,5 ccm 2% ig. $CaCl_2$ -Lsg., 56 ccm gereinigte Tributyrinlg. u. 2 ccm NH_4Cl-NH_3 -Puffer, sowie 0,5 ccm 2% ig. Lsg. von Na-Oleat, so daß das gesamte Vol. 60 ccm beträgt. Von der bei 20° belassenen Lsg. bestimmt man die Tropfenlg. in Abständen von 20 Min. Wenn die analysierte Enzymmenge in t_1 Min. eine Tropfenabnahme um n bewirkt, welche eine B. E. in der Zeit herbeiführt, so ist die gesuchte Lipasemenge = t_1/t B. E. Die beim Schweine- u. Schafspankreas beobachtete annähernde Übereinstimmung der Einheiten für Öl- u. Tributyrinspaltung hat keine allgemeine Geltung. Bei zwei Proben von Pferdepankreas ergaben sich große Abweichungen von dem Verhältnis 1 B. E. = 0,001 L. E. Diese Abweichungen beruhen entweder darauf, daß die an einem Organpräparat ausprobierten ausgleichenden Aktivierungen der Öl- u. der Butyrinspaltung bei einem anderen Material nicht genügen, um den Einfluß der vielleicht andersartigen begleitenden Fremdkörper zu überwinden, die im Verlauf der Reinigung abgetrennt werden könnten. Oder die Affinitäten der Lipase zu den Substraten können auch von Begleitstoffen, die dem Enzym besonders nahestehen u. nicht abgetrennt werden können, so beeinflusst werden, daß die Messung in den willkürlich gewählten Adsorbatzuständen durch spezif. Hemmung zu veränderlichen Verhältnissen der Zeitwerte führt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 1—25. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften.)

GUGGENHEIM.

Richard Willstätter, Richard Kuhn und Harry Sobotka, *Über die einheitliche Natur der β -Glucosidase des Emulsins. Vierte Abhandlung über Spezifität der Enzyme von Richard Willstätter und Richard Kuhn.* (3. vgl. KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 234; C. 1923. III. 315.) Die Übereinstimmung der zusammengestellten Zeitwertquotienten für Helicin, Salicin u. β -Phenylglucosid u. ihre unverkennbare Parallelität für Mandelnitril- u. β -Methylglucosid ließ es möglich erscheinen, daß ein Enzym zur Spaltung dieser Stoffe befähigt sei, wenn seine Affinität zu den aromat. Abkömmlingen des Traubenzuckers größer ist als die zum nichtaromat. Deriv. des Benzaldehydecyanhydrins u. letztere wiederum jene zum Deriv. des Methylalkohols übertrifft. Diese Vermutung bestätigte sich durch das Verb. verschiedenster Emulsinpräparate zu Salicin, β -Phenylglucosid, Helicin u. β -Methylglucosid. Konz. u. Ausbeuten der aus den Prunaceen u. Pomaceen

gewonnenen Enzympräparate werden entsprechend WILLSTÄTTER u. KUHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 509; C. 1923. I. 1330) ausgedrückt. Bei Messung der Salicinspaltung ist z. B. diejenige Enzymmenge als β -Glucosidaseeinheit zu betrachten, welche bei 30° u. optimalem P_H (4,4) in 1 Min. 20 ccm 0,02 n. Salicinlg. zu 50% spaltet. Der β -Glucosidase-Wert (β -Gl.-W.) ist die in 1 g Trockenpräparat enthaltene Anzahl von Glucosidaseeinheiten. Wenn man die Hydrolyse des Salicins mit derjenigen des Methylglucosids u. des β -Methylglucosids vergleicht, so sind die Schwankungen der Zeitwerte in Übereinstimmung mit der von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. 49. 333; C. 1913. I. 1614) gemachten Annahme von entsprechenden Schwankungen der scheinbaren Dissoziationskonstanten der Enzymglucosidverb. begleitet. Die Ausschläge der Zeitwertquotienten lassen sich also durch die Divergenz der Affinitäten quantitativ verstehen. Das ähnliche Verhältnis, in dem bei jedem Enzymmaterial die Einzelaffinitäten zueinander stehen, spricht dafür, daß diese beobachteten Divergenzen nicht auf eine von Emulsin zu Emulsin verschiedene Struktur der aktiven Gruppen zurückzuführen sind, sondern daß nur ihre Reaktionsfähigkeit variiert. Sei es daß von verschiedenen Pflanzen verschiedene kolloide Träger für die spezif. wirksame Gruppe ausgebildet werden, sei es daß Assoziationen am kolloiden Träger für die Rk.-Fähigkeit von Bedeutung sind, ein u. dasselbe Glucosidaseteilchen vermag sowohl die Spaltung der aliph. wie der aromat. Deriv. der β -Glucose zu katalysieren. Die Spaltungsgeschwindigkeit der β -Glucose des Salicylalkohols wurde polarimetrisch verfolgt. Die Enzymwrkg. wurde durch Eintragen in Sublimatlg. (0,4% des Gesamtvolum.) unterbrochen. Vom Ferment waren in 20 ccm Reaktionsgemisch enthalten: bei der Hydrolyse von Salicin 10 mg, von Helicin 2 mg, von Phenylglucosid 40 mg, von Methylglucosid 100 mg. Dadurch wurde erreicht, daß bei den verschiedenen Substraten gleiche Umsätze in Zeiten erzielt wurden, die sich durchschnittlich wie 1:1:3:10 verhielten. Für den Vergleich der Affinitäten u. der Geschwindigkeitsquotienten diente ein entöltes Pulver, aus bitteren Mandeln (β -Gl.-W. 0,141), Emulsin „Merec“ (β -Gl.-W. 0,532), ein entöltes Prod. aus Aprikosenkernen (β -Gl.-W. 0,063), ein Präparat Nr. 8 aus süßen Mandeln (β -Gl.-W. 2,59), 2 Emulsinpräparate aus Pflaumen, ein glucosidasereiches Robprod. aus *Prunus avium*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 33—56. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften.) GUGGENHEIM.

Richard Kuhn, Vergleich von Hefe- und Takasaccharase. Fünfte Mitteilung über Spezifität der Enzyme. Von Richard Willstätter und Richard Kuhn. (IV. vgl. vorst. Ref.) Da es nach der III. Mitt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 234; C. 1923. III. 315) wesentlich ist, beim Studium der Wrkg. der Spaltprodd. auf die kohlenhydratspaltenden Fermente zwischen α - u. β -Form der zu untersuchenden Zucker zu unterscheiden, ist es nötig, daß die von ARMSTRONG (Proc. Royal Soc. London 73. 516; C. 1904. II. 513) festgestellte verschiedenartige Beeinflussung der Mandel- u. Hefelactase durch Galaktose u. Glucose unter Berücksichtigung der verschiedenen Modifikationen dieser Zucker zu ergänzen, da es möglich erscheint, daß eine verhältnismäßig geringe Affinität zu der einen Hexose für das Zustandekommen der Hydrolyse ausschlaggebend ist, während eine vielfach größere zu dem anderen Spaltprod. deshalb nicht in Frage kommt, weil sie sich auf jene stereoisomere Form desselben beschränkt, die im Zucker bezw. Glucosid nicht enthalten ist. Da die im Rohrzucker enthaltene Glucose α -Glucose ist u. diese sich ohne Einfluß auf die Invertinspaltung erweist, so ergibt es sich, daß für die Vereinigung des Rohrzuckers mit der Hefe nur der Fructose-Rest in Betracht kommt, zumal die Fructose in den Spaltungsverss. eine starke Hemmung auf die Saccharase ausübt, u. weil dieses Ferment auch Raffinose spaltet, welche nur im Fructoserest mit dem Rohrzucker übereinstimmt. Ein vollständiges Gegenstück zur Fructo-Saccharase der Kulturhefe zeigt sich in dem rohrzuckerspaltenden Ferment von *Aspergillus oryzae*, die als Gluco-Saccharase

zu bezeichnen ist. Fructose u. α -Glucose sind ohne Einfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit der Taka-Saccharase, nur die α -Glucose zeigt eine stark hemmende Wrkg. Daraus ist zu schließen, daß das Reaktionszwischenprod. durch Vereinigung des Enzyms mit dem Glucoserest der Saccharose gebildet wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 57—63. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad.) GUGGENHEIM.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

A. Richter und M. Sabinina, *Der osmotische Druck und die Durchlässigkeit der absorbierenden Haarwurzeln der Pflanzen*. Die osmot. Konz. der Zellen der Haarwurzeln sind stets hoch u. erreichen beim Entwickeln auf mit dest. W. benetztem Papier die sehr große Isosmosität von 1,94 g Saccharosemolekel (Hafer). Von der hohen osmot. Konz. der Haarwurzeln läßt sich ein schroffer Sprung in der Richtung des Sinkens der osmot. Konz. in den Zellen des Rindenparenchyms der Wurzeln beobachten, welcher beim Hafer 1,6 g Saccharosemolekel erreicht. Im allgemeinen ist die osmot. Konz. der Parenchymzellen doppelt niedriger als in den der Haarwurzeln. Das Plasma der Rübenwurzeln ist verhältnismäßig (Zucker) leicht für NaCl durchlässig. Diese Durchlässigkeit ist manchmal sehr hoch, 0,54—0,55 für Hanf, Rübe u. Klee u. fast immer höher als die der Zellen des Wurzelparenchyms. (Nachricht. d. biol.-wissenschaftl. Unters.-Inst. d. Univ. Perm. 1. 37; Zentralblatt f. Zuckerind. 31. 887.) RAMMSTEDT.

H. v. Euler und K. Myrbäck, *Verlauf der Rohrzuckerinversion durch Saccharase*. Der von den Vf., sowie von WILLSTÄTTER u. KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 28; C. 1923. I. 1129) an einigen Saccharasepräparaten beobachtete allmähliche Anstieg der Reaktionskonstanten veranlaßte eine eingehende Unters. über die Änderung der Koeffizienten beim Aufbewahren in Lsgg. von verschiedenem pH. Es ergab sich, daß es Saccharaselsgg. gibt, welche auch bei optimalem pH einen annähernd konstanten monomolekularen Koeffizienten zeigen. Die in fast allen Fällen auftretende geringe Steigerung ist entweder auf den Einfluß der β -Glucose zurückzuführen oder darauf, daß die Affinitätskonstante zur Glucose u. Fructose, welche für dieses Präparat u. für diese Acidität nicht bestimmt sind, einen etwas anderen Wert besitzen, als angenommen wurde. In alkal. Lsg. zeigt sich bisweilen, jedoch nicht regelmäßig, ein Fallen der Konstante. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 100—5. Stockholm, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Silvestr Prát, *Plasmolyse und Permeabilität*. III. (Vgl. Biochem. Ztschr. 128. 557; C. 1922. III. 169; Reports of the Czechoslovak. Botan. Soc. 2. 90). Nicht nur die Utriculariablase, sondern die ganze Pflanze hat eine semipermeable Hülle. Die Verss. gestatten keine Schlüsse über die Nahrungsaufnahme durch die Blätter. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 225—27. Prag.) RAMMSTEDT.

F. Boas und F. Merckenschlager, *Über die Wirkung spezifischer Zuckerarten bei höheren Pflanzen*. (Vgl. BOAS, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 32; C. 1922. III. 64. Biochem. Ztschr. 129. 144; C. 1922. III. 837. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 249; C. 1923. I. 357.) Der Einfluß von Zuckerarten kann unter Umgehung der schwierigen sterilen Aufzucht an einem Objekt studiert werden, das, wie der Same von *Lupinus luteus*, leicht mechan. gereinigt werden kann u. das in kürzester Zeit die Wrkg. des Zuckers erkennen läßt. Der Mangel an Kohlehydraten ist die Ursache, daß 0,8% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ die Keimung erheblich hemmt. MERCKENSCHLAGER (Landw. Ztg. 70. 271; C. 1921. III. 1103) konnte nachweisen, daß durch Zufuhr von Glycerin, Saccharose u. Glucose die Wrkg. des Kalkes auf Keimling u. Samen aufgehoben wird. Ferner stellte BOAS (Beihefte Bot. Zentralblatt 36. 135) eine gestaffelte Wrkg. von verschiedenen Zuckerarten auf Pilze fest. — Der arteigene Zucker der Lupine ist Galaktose; die Trockensubstanz enthält 6,36% Lupeose. Der Aufbau der Zellwandverdickungen der Cotyledonen setzt sich aus Paragalaktoaraban zusammen. —

Aus den Verss. geht hervor, daß Galaktose (1%) weitaus am besten wirkt, an zweiter Stelle steht die Arabinose (1%) bei 1,2% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Je mehr sich die Kalkkonz. 2% näherte, wurde die Keimung allmählich ganz unterdrückt; *Vicia faba* keimte in einer 2%ig. Lsg. noch, wenn auch zögernd. Die Empfindlichkeit gegen Kalk ist an das Kation gebunden. — Je fettreicher die Eiweißkolloide im Plasma eingebettet sind, um so geschützter sind sie gegen Ca. In einer *Lupinus*-zelle sind sehr viele Eiweißkolloide in fettarme Regionen verteilt, wo sie die flockende Wrkg. des Ca trifft. — Mit Digitonin, das speziell auf Sterine wirkt, konnte in den verwendeten Konz. die Kalkempfindlichkeit nicht verschärft werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 187—90. Weihenstephan.)

RAMMSTEDT.

Friedl Weber und Heinrich Hohenegger, *Reversible Viscositätserhöhung des Protoplasmas bei Kälte*. Unter Bezugnahme auf die früheren Arbeiten WEBERS (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. 188. 40. 212; C. 1921. III. 955. 1922. III. 1136) teilen die Vff. ihre Verss. mit Epicotylen von *Phaseolus multiflorus*-Keimlingen, die im Licht im Warmhaus gezogen waren, mit. Gearbeitet wurde mit längeren intakten Stengelstücken nach dem Zentrifugierungsverf. WEBERS. Temp. von -2° bis etwa $+6^\circ$ erhöhen bei einer Wrkg. von wenigen Min. bis vielen Stdn. die Viscosität des Protoplasmas der Stärkescheidezellen beträchtlich. Diese Viscositätserhöhung ist reversibel. Unverletzte Phaseoluskeimlinge reagieren bei Abkühlung ebenso wie mkr. Schnitte durch die Keimstengel. Auch das Haftvermögen, die „Klebrigkeit“ des Protoplasmas an der Membran wird durch Kälte erhöht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 198—204. Graz.)

RAMMSTEDT.

L. Fleischer und S. Amster, *Über den Einfluß der Reaktion des Mediums auf die Desinfektionswirkung organischer Farbstoffe*. (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 209; C. 1923. III. 567.) Die desinfizierende Wrkg. von *Trypaflavin S*, *Methylgrün*, *Methylenblau*, *Martinsgelb* u. *p-Nitrophenol* wird durch geringe Verschiebungen in der [H] (Zugabe von Phosphatpuffern von pH 5 bis pH 8) erheblich verändert. Die Wrkg. der sauren Farbstoffe wird durch Erhöhung der [H] verstärkt, die der bas. durch Herabsetzung der [H]. Zur Erklärung nehmen Vff. sowohl eine Einw. auf den Farbstoff an (Zurückdrängung der Ionisation, Konstitutionsänderung usw.), wie auch Adsorptionsänderungen u. andere Einflüsse auf das Bacterium. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37. 327—40. Göttingen.)

LEWIN.

R. Bieling, *Chemotherapie und innere Desinfektion*. I. *Acridinpräparate*. Zusammenfassende Übersicht über die Verss., mit Acridinderivv., besonders mit *Rivanol* (Chlorhydrat des 2-Äthoxy-6,9-diaminoacridins), Bakterien außerhalb u. innerhalb des Körpers abzutöten. *Rivanol* hat sich sowohl gegen beliebige Streptokokkenstämme als auch gegen Staphylokokken u. gegen anaerobe Wundinfektionserreger mit Ausnahme des *Pyocyanus* im Körper wirksam erwiesen u. scheint auch zu einer Allgemeindesinfektion des infizierten Organismus befähigt. (Dtsch. med. Wechschr. 49. 1090—92. Frankfurt a. M.)

SPIEGEL.

E. Friedberger und J. Vallen, *Über die Wirkung eines Typhusbakteriophagen in Gegenwart von roten Blutkörperchen*. Während weder Typhusbacillen noch Typhusbakteriophagen für sich auf Hammelerythrocyten in isoton. Medium hämolyt. wirken, tritt solche Wrkg. durch beide gemeinsam auf. Leibessubstanzen der Bakterien (mit dest. W. hergestellte u. mehrere Tage bei 37° autolytierte Schüttel-extrakte) wirken nicht. Die Wrkg. läßt sich aus einer Probe, in der die Hämolyse erfolgt war, in Passagen übertragen, nicht aber, wenn die lebenden Bacillen durch Filtration oder Erhitzen auf 56° beseitigt werden. (Klin. Wechschr. 2. 1649—50. Greifswald, Univ.)

SPIEGEL.

E. Kayser, *Wirkung der Hefe auf Calciumlactat; Erzeugung von Äthylalkohol*. Bei der Einw. verschiedener reiner Hefen auf Lsgg. von Ca-Lactat unter verschiedenen Bedingungen wurden Brenztraubensäure, Essig-, Baldriansäure u. Al-

kohole der Fettsäurereihe nachgewiesen. Die Produktion von Essigsäure beweist die B. von A. aus Ca-Lactat. Ein gleichzeitig beobachteter äth. Geruch wurde durch Äthylvalerianat u. Amylacetat verursacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1662—65.) DIETZE.

Romolo de Fazi, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf die alkoholische Gärung von Botrytis Cinerea*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 31; C. 1923. I. 1372.) Zu den Verss. wurden Weintrauben benützt, die von Botrytis Cinerea bewachsen waren. 20 kg derselben lieferten 12 l eines Mostes folgender Zus.: Zucker 23,18%, Acidität berechnet als Weinsäure 0,48%, l. N-haltige Stoffe 0,37%, unl. N-haltige Substanzen 0,45%. 500 g dieses nicht sterilisierten Mostes wurden bei 14° 6 Stdn. mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt u. dann mit 5 l desselben, aber sterilen Mostes zur Gärung angesetzt. In einem Kontrollvers. wurde dieselbe Mostquantität 6 Stdn. lang bei 14° dem Sonnenlicht ausgesetzt u. dann entsprechend weiter behandelt. In dem Ansatz mit bestrahltem Most verlief die Gärung beträchtlich intensiver. Der Zuckergehalt war am 10. Tage auf 2,06% gegenüber 9,12% der Kontrolle gesunken, die Acidität nur auf 0,5% gegenüber 0,59% der Kontrolle gestiegen. Der unbestrahlte Ansatz enthielt am 30. Tage 2,1% Zucker bei einer Acidität von 0,64% u. einem A-Gehalt von 9,42%, während der bestrahlte Ansatz bereits nach 10 tägiger Gärung 10,09% A. aufwies. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 235—36.) OHLE.

3. Tierchemie.

Gabriel Bertrand und B. Vladesco, *Über den Zinkgehalt des Körpers und gewisser Organe der Invertebraten*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 796; C. 1922. III. 1309.) In den Weichteilen wurde durchgängig Zn gefunden. Der Gehalt kann 13 g pro kg Trockensubstanz erreichen. Wie bei den Wirbeltieren scheint auch hier eine Beziehung zu den Befruchtungsvorgängen zu bestehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 341—45.) RICHTER.

S. Suga, *Über Hydrolyse des Fleischeiweißes von Cryptobranchus japonicus Hoeb.* (Vorläufige Mitteilung.) Aus 100 g getrocknetem Fleisch (wasserunl., 13,65% N) der Amphibie Cryptobranchus wurden erhalten: 6,69 g Arginin, 2,29 g Histidin u. 7,41 g Lysin (Journ. Pharm. Soc. Japan 497. 42.) DIETZE.

Antonino Clementi, *Untersuchungen über Arginase*. VI. *Abänderung der volumetrischen Methode zur Untersuchung der Arginase*. (V. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 299; C. 1919. I. 751.) Als Testsubstanz verwendet Vf. nicht mehr das kostspielige u. schwierig rein zu erhaltende Argininsulfat, sondern das salzsaure *Hydrolysat von Edestin* bezw. die daraus durch Fällung mit Phosphorwolframsäure erhaltenen Hexonbasen. Gleiche Mengen dieser Substanz werden einerseits der Wrkg. der zu untersuchenden Gewebsbreie bezw. Extrakte, andererseits der Wrkg. derselben Materialien, aber erst nach längerem Kochen derselben, also nach Inaktivierung der Fermente, ausgesetzt. Liefern diese beiden Proben bei der Formoltitration verschiedene Werte, so kann man auf das V. einer Arginase in dem untersuchten Material schließen; fallen beide Titrations gleich aus, so ist keine Arginase vorhanden. Mit Hilfe des so abgeänderten Verf. bestätigt Vf. die Ergebnisse seiner früheren Unters., daß die Lebern von Säugetieren, nicht aber die von Vögeln arginasehaltig sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 454 bis 457. 1922. Rom, Univ.) OHLE.

L. Bogendörfer und G. Kühl, *Untersuchungen über den Fermentgehalt des menschlichen Dünndarmsaftes*. Nach einer von GANTER ausgearbeiteten Methode entnommene Proben von Dünndarmsaft gestatteten die Feststellung, daß wenigstens in der oberen Hälfte des Dünndarms die Fermentwerte nicht erheblich schwanken u. im Mittel für *Diastase* 512, *Trypsin* 256—512, *Lipase* ca. 1,3 Einheiten betragen.

Eine Abnahme gegen die unteren Abschnitte hin ließ sich nicht erkennen. In ihrer Wirkungsgröße sind die einzelnen Fermente voneinander unabhängig u. von der Zus. der zuletzt eingenommenen Mahlzeit jedenfalls nur ganz unbedeutend beeinflusst, ferner weitgehend unabhängig von Erkrankungen in anderen Darmabschnitten. Erhöhte Trypsinwrkg. wird festgestellt in mehreren Fällen von Hysterie, einer Rentenneurose, einer Athyreose, wo die Möglichkeit vegetativ nervöser Reizung des gesamten Darmkanals zu vermehrter Sekretion von Verdauungssäften vorliegt. Erhöhte Trypsinwrkg. bei Achylia gastrica u. besonders bei pernicioser Anämie ist vielleicht durch Hinzukommen einer Trypsinwrkg. seitens patholog. im Dünndarm vorkommender Bakterien zu erklären. Daß Ggw. einer patholog. Bakterienflora die Fermentwrkg. auch zu stören vermag, zeigte ein Fall von chron. Ekzem. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 142. 301—17. Würzburg, Univ.) SP.

Satoru Ukai, *Über einige Enzyme des peripheren Nerven.* (Vgl. Tōhoku Journ. of exp. med. 1. 519; C. 1921. III. 137.) Außer Lipase (l. c.) wurden Amylase, Katalase u. ein autolyt. Enzym nachgewiesen. (Transact. of the Japan. pathol. soc. 11. 52—54. 1921. Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 544. Ref. JACOBY.) SP.

G. B. Wislocki, *Mitteilung über eine Modifikation der Chromaffinreaktion nebst Beobachtungen über Vorkommen abdominaler chromaffiner Körperchen bei Säugtieren.* Zum Nachweis chromaffinen Gewebes behandelt Vf. 3 Stdn. mit Mischung von 90 T. 3,5% ig. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. u. 1 T. 40% ig. Formalin, dann 24 Stdn. mit 10% ig. Formalin, wäscht, führt durch verd. A. in 70% ig. A., bleicht hier durch Zusatz von 20 T. H_2O_2 u. 1 T. W. (6—24 Stdn. in Sonnenlicht). Alle Gewebe werden farblos, nur chromaffines gelb-dunkelbraun. — Es wurden so chromaffine Körperchen im retroperitonealen Gewebe von Opossum, Meerschweinchen, Eichhörnchen u. Affen nachgewiesen. (Bull. of the Johns Hopkins hosp. 33. 359—61. 1922. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 19. 382. Ref. PÉTERFI.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

G. C. Reymann, *Untersuchungen über pathologische Globulinvermehrung.* Bei Diphtherieimmunisierung der Pferde steigt das Blutglobulin proportional der Zerstörung der Erythrocyten. Ebenso erfolgt bei Ziegen nach Staphylokokkeninfektion Zunahme von Fibrinogen u. Globulin entsprechend der Höhe der Hämolyse. — Bei durch Pyrodin erzeugter Zerstörung der Erythrocyten sieht man bei Ziegen genau dasselbe. — Die einzelnen Globulinfraktionen ändern sich nicht ganz gleich stark, am meisten nimmt bei der Diphtherieserumgewinnung beim Pferde *Euglobulin* zu. Albumin sinkt fast auf die Hälfte. — Der Vergleich von Änderungen im Plasma mit denen im Vollblut zeigt, daß das Globin die Ursache ist. Aus ihm entstehen die Globuline. (C. r. soc. de biologie 89. 614—16. Kopenhagen.) MÜLLER.

S. Marino, *Beitrag zur Kenntnis der Aminosäuren des Blutes. I. Verhalten der Aminosäuren des Blutes während der Verdauung.* Blut des verdauenden Hundes enthält in defibriniertem Zustande in 100 ccm 3,3—6,6 mg Aminosäuren, im Anfange der Verdauung mehr als zum Schlusse. (Arch. Farmacologia sperim. 36. 20—32. Rom, Univ.) GRIMME.

S. Marino, *Beitrag zur Kenntnis der Aminosäuren des Blutes. II. Über die Aminosäuren des Blutes bei längerem Fasten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vollständiges Fasten führt zur Erhöhung des Aminosäuregehaltes, bemerkbar vom 12. Tage ab, ständig steigend bis zum Tode. (Arch. Farmacologia sperim. 36. 56—64. Rom, Univ.) GRIMME.

Matajuro Yamakita, *Innere Sekretion und Gasaustausch des Blutes.* Zusatz von Adrenalin zu mit O_2 gesätt. Blute hemmte sowohl bei Eis- wie bei Brutschranktemp. die Abnahme des O_2 , mehr noch die B. von CO_2 , änderte nicht die O_2 -Kapazität. Die hemmende Wrkg. äußerte sich auch gegenüber hämolysiertem Blut

u. serumfreien Blutkörperchen sowie gegenüber Lsgg. von Oxyhämoglobin. Die Red. des Blutes wird durch Adrenalin gehemmt, die Oxydation nicht beeinflusst oder gleichfalls gehemmt. Der direkt hemmende Einfluß auf die Red. läßt in Verb. mit der Gefäßverengerung im Organismus eine Anoxämie entstehen, welche verschiedene Wrkgg. des Adrenalins erklärt. — Pituitrin u. Thyreoprotein beeinflussen den Gaswechsel des Blutes nicht. (Tôhoku Journ. of exp. med. 3. 567—607. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Phys. 19. 529—30. Ref. SCHOEN.) SP.

J. P. Simonds, *Eine Studie über die gleichzeitigen Änderungen im Blutdruck der Carotis und der Jugularisvene und Pfortader bei Hunden im anaphylaktischen Schock oder nach Pepton*. Im Schock bei Anaphylaxie oder durch Pepton fällt der Blutdruck in der Carotis, im rechten Herzen u. in der Pfortader. Das rechte Herz bekommt zu wenig Blut u. füllt die Lungengefäße unzureichend. Zuerst steigt aber der Druck in der Pfortader infolge Kontraktion der sehr starken Muskulatur der Lebervene, dann fällt er. *Die Ursache des Anaphylaxictodes des Hundes ist also diese Zusammensziehung des glatten Gefäßmuskels in der Lebervenenwand*, ebenso wie beim Meerschweinchen die Bronchialmuskelnkontraktion zum Tode führt. (Amer. Journ. Physiol. 65. 512—26. Chicago.) MÜLLER.

Erich Urbach und Fritz Simhandl, *Über den Ca- und K-Gehalt des Blutserums bei Ekzematikern. Ein Beitrag zur Frage der Ca-Therapie im allgemeinen*. Der Gesamtgehalt des Blutserums an Ca u. K sowie das gegenseitige Verhältnis dieser Kationen ist ein n. (10,28—12,4 mg % Ca, 18,26—22,8 mg % K). Das konstitutionelle Ekzem ist nach dem Verhältnisse der Ca- zu den K-Werten keine vagoton. Erkrankung. Die Wrkg. einer Ca-Therapie bei Ekzemen ist keine spezif. Ca-Wrkg., sondern beruht auf einer unspezif. Umstimmung des Organismus durch Ca. (Klin. Wechschr. 2. 1600—2. Wien, Israelit. Spital u. Univ.) FRANK.

Robert Latzel, *Beeinflussung der Harn- und Blutzuckerwerte und Acetonurie beim Diabetes mellitus*. Verss. an Diabetikern, durch Injektionen von artgleichem Gesunden- u. Krankenserum Einwrkgg. auf den Harn- u. Blutzucker zu erzielen. Die Resultate waren wechselnd. (Wien. klin. Wechschr. 36. 625—27. Wien, Krankenh. d. Barmherzigen Brüder.) FRANK.

Erwin Becher und Sigurd Janssen, *Über Harnstoffdiurese*. Für die Harnstoffdiurese bei Kaninchen haben osmot. Wrkgg. vom Blute aus keine wesentliche ursächliche Bedeutung. Dagegen findet sich als regelmäßige u. wesentliche Folge der Harnstoffgabe eine beträchtliche Verschiebung der Fl. vom Gewebe ins Blut. Dieser vermehrte Zustrom bleibt nicht im Blut, weil ihm ein gesteigerter Abstrom durch die Nieren gegenübersteht. Mit dem Gewebswasser strömt dem Blute während der Diurese reichlich NaCl zu, u. da die NaCl-Ausscheidung im Harn anfangs im Verhältnis zum W. zurückbleibt, wird das Blut NaCl-reicher. Auch die Harnstoffausscheidung ist anfangs u. bei Verss. mit gutem diuret. Effekt geringer als die von W. Später steigt die Harnstoffkonz. des Harns, während die des Blutes sinkt; die Harnstoffausscheidung überwiegt dann die des W. u. NaCl. Der Einstrom von Fl. aus dem Gewebe ins Blut ist keine primäre Harnstoffwrkg., sondern die Harnstoffdiurese hat ihren Angriffspunkt in der Niere; die Veränderungen im W.- u. NaCl-Einstrom ins Blut wären dann als sekundär anzusehen. Die überschüssige Vermehrung der Blutfl. ist noch nicht erklärt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 148—76. Heidelberg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

N. B. Dreyer und E. B. Verney, *Die relative Bedeutung der die Harnbildung beeinflussenden Faktoren*. (Vgl. STARLING u. VERNEY, Journ. of Physiol. 56. 353; C. 1922. III. 1145.) Bei künstl. durchströmter Säugetierniere, die Harnstoff u. Traubenzucker konzentriert, ist bei unveränderter Blutzusammensetzung die Höhe des Blutdrucks, nicht die Stromgeschwindigkeit entscheidend für die Harnabsonderung.

Außerdem wirkt aber Änderung der Blutzusammensetzung ebenso bedeutungsvoll mit. (Journ. of Physiol. 57. 451—56. London.) MÜLLER.

F. Depisch und M. Richter-Quittner, *Über die chemische Zusammensetzung des menschlichen Liquor cerebrospinalis*. I. Mitteilung. Wegen der in der Literatur vorhandenen, von Vif. hauptsächlich auf Unvollkommenheit der benutzten Untersuchungsverf. zurückgeführten Widersprüche bestimmten sie die Zus. der Lumbalf. an gesunden u. kranken Personen nach neueren Methoden, u. zwar Δ , Trockenrückstand, Gesamt-N, Rest-N (nach GREENWALD), Zucker, Gesamt-Ca, Ca^{++} , Cl, K u. Na, in einigen Fällen von schwerem Diabetes auch Aceton. Vielfach wurden parallel damit Bestst. im Serum ausgeführt. — Die Unterss. gestatten im allgemeinen folgende Schlüsse: 1. Die Werte für Δ u. für Cl sind im Liquor stets höher als im zugehörigen Serum. Dies erscheint verständlich, da die Kolloidkonz. (Eiweißgehalt), mithin auch der Quellungsdruck im Liquor wesentlich geringer als in Plasma oder Serum ist, zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtszustandes der Druckkräfte zwischen jenem u. diesem der osmot. Druck also entsprechend erhöht sein muß. — 2. Der Zuckergehalt ist im Liquor geringer als im zugehörigen Serum. — 3. Das gleiche gilt vom Gesamt-Ca; wo solches überhaupt gefunden wurde, erwiesen sich die Ca^{++} , ebenso wie in Blut usw., konstant (0,0022%); wo es völlig fehlte, klagten die Patienten über starke Kopfschmerzen. (Wien. Arch. f. inn. Med. 5. 321—44. Wien, KAISERIN ELISABETH-Spital; Ber. ges. Physiol. 19. 440 bis 441. Ref. v. KRÜGER.) SPIEGEL.

Sabato Visco, *Über den Nährwert der Samen von Ervum Ervilia*. VII. (VI. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 31. II. 203; C. 1923. III. 1043.) Zusammenfassung u. Diskussion der früher erhaltenen Ergebnisse. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 445—49. 1922. Rom, Univ.) OHLE.

Philip B. Hawk, *Der Wert von Gelatine und von Gelatinepräparaten in der menschlichen Ernährung*. An weißen Ratten in Grundkost aus 80,5% trockenem Brot, 15% Butter, 2% Salz u. 2,5% Hefe 10 Teile Brot durch 10 Teile Gelatine ersetzt: Bedeutende Gewichtszunahme, wahrscheinlich infolge des Lysinreichtums. — Milch mit 1% Gelatine verursachte an gesunden Menschen Stuhlerweichung, erhöhte HCl-Sekretion u. verkürzte Verdauungszeit, bei an Verdauungsstörungen leidenden Kindern von 3—8 Monaten Verschwinden der Störungen. — Milch-Eierkost mit Gelatine ergab bei Tuberkulösen häufig deutliche Besserung. — An einem gesunden Menschen bei täglicher Gabe von 72 g Gelatine statt Fleisch während 5 Tagen bedeutende Abnahme der Ausscheidung von Indol u. Phenol. (Proc. o. the soc. f. exp. biol. and med. 20. 269—70. Philadelphia, JEFFERSON med. coll.; Ber. ges. Physiol. 19. 511—12. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

Antonio de Gregorio Rocasolano, *Die Wirkungsweise der Vitamine*. Vf. berichtet zusammenfassend über die verschiedenen Arbeiten u. den Stand unserer Kenntnis auf dem Gebiete der Vitamine. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 433—36. 1922. Zaragoza.) SCHMELKES.

Harry Goldblatt, *Eine Studie über die Beziehung der Menge des fettlöslichen organischen Faktors in der Nahrung zu dem Verkalkungsgrade der Knochen und der Entwicklung experimenteller Rachitis bei Ratten*. Je geringer die Menge des fettlöslichen Faktors in der Nahrung von Ratten war, die von n. ernährten Elterntieren stammten u. nur geringen Vorrat an fettlöslichen Faktor aufwiesen, desto geringer war auch der Ca-Gehalt in den Knochen, der Wassergehalt entsprechend erhöht. Bei einigen der Tiere mit ausgesprochenem Mangel des fettlöslichen Faktors fand sich histolog. Osteomalacie oder Rachitis. Ratten, die von Elterntieren stammten, welche reichlich Lebertran zur n. Kost erhalten hatten, wiesen die Erscheinungen in geringerem Grade u. nur bei starker Beschränkung in dem Gehalt an fettlöslichen Faktor in ihrer Kost auf. Der organ. fettlösliche Faktor spielt eine besondere Rolle für die

Ca-Ablagerung in den Knochen, wenn die Versuchstiere nicht direktem Sonnenlicht oder künstlicher Bestrahlung ausgesetzt werden. 10% frischer Sommerbutter in der Nahrung entsprechen etwa 3,6% Lebertran als optimale Menge für n. Wachstum u. n. Knochenentw. bei den Ratten. (Biochemical Journ. 17. 298—326. Lister-Inst.)

ARON.

K. Hattori und T. Obata, *Über den unverseifbaren Bestandteil des Lebertrons (Vitamin-A.)*. Vf. untersuchten die physiol. Wrkg. des im unverseifbaren Bestandteil des Lebertrons enthaltenen „Vitamin-A“. Man muß einer Maus pro Tag mindestens $\frac{2}{10}$ mg davon geben, um die gleiche Entw. wie mit Normalnahrung zu erzielen. Das Vitamin A der Vf. hat die 5—10-fache Wrkg. des Lebertrons. (Journ. Pharm. Soc. Japan 497. 41.)

DIETZE.

Luciano Corda, *Über die Bedeutung des Vitamins B bei natürlicher Immunität der Tauben gegen Milzbrand*. In 2 g getrocknetem Spargel ist so viel Vitamin B, um bei Tauben, die mit poliertem Reis ernährt werden, mindestens 50 Tage die Entstehung von Beri Beri zu verhindern. Derartig gefütterte Tiere bleiben etwa 28 Tage gegen Milzbrand widerstandsfähig. Die gleiche Menge Vitamin B, die die mit poliertem Reis ernährten Tiere gegen Milzbrand widerstandsfähig machte, ist aber bei hungernden Tauben ohne Wrkg. Die natürliche Immunität der Tauben gegen Milzbrand scheint daher nicht ausschließlich vom Vitamin B abzuhängen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 129—39. Siena.)

ARON.

J. Hoet, *Studie über die künstliche Ernährung bei Tauben und den Mangel an Vitaminen*. (Vgl. Arch. internat. de physiol. 19. 129; C. 1923. I. 171.) Tauben wurden mit einem aus Casein, Stärke, Butter, Salzen u. Cellulose hergestellten künstlichen Nahrungsgemisch, zu dem wäßriger Hefeextrakt gleichzeitig verabreicht wurde, bis zu 18 Monaten ernährt u. gediehen gut; mehrere junge Tauben wurden mit dem gleichen Gemisch von Geburt an groß gezogen. Von dem Hefeextrakt war für ausgewachsene Tiere von 350—400 g eine Menge erforderlich, die 0,8—0,9 g Hefetrockensubstanz entsprach. Auch bei Ersatz der Butter durch gehärtetes Arachisöl zeigten ausgewachsene Tauben n. Gedeihen; der Faktor A scheint für diese also nicht erforderlich zu sein. (Biochemical Journ. 17. 220—29. Löwen.)

ARON.

Eleanor Margaret Hume und Hannah Henderson Smith, *Die wachstumfördernde Wirkung von Luft, die den Strahlen der Quecksilberquarzlampe ausgesetzt war, bei Ratten, die eine von fettlöslichen Vitaminen freie Nahrung erhielten*. Wurden Ratten, die eine Nahrung ohne fettlös. Vitamine bekamen, in Glasgefäßen gehalten, die vorher jeden zweiten Tag 10 Min. mit einer Hg-Quarzlampe bestrahlt waren, so zeigten sie erheblich länger n. Wachstum als unbehandelte Kontrolltiere. Wurden die Ratten der von der Quarzlampe abgesaugten ozonhaltigen Luft ausgesetzt, so wuchsen sie schlechter als die Kontrolltiere. Die Bestrahlung wirkt auf die Luft und nicht auf die Glasgefäße selbst; denn wenn die Ratten in bestrahlte Glasgefäße kamen, aus densen die bestrahlte Luft vorher entfernt war, so zeigte sich keine Förderung des Wachstums gegenüber Kontrolltieren. (Biochemical Journ. 17. 364—72. Wien, Lister-Inst.)

ARON.

Domenico Liotta, *Über experimentellen Skorbut. II. Über den Einfluß der Darmverstopfung auf die Entwicklung des Skorbutis*. (II. Mitt. vgl. Arch. Farmacologia sperim. 1922.) Vf. liefert den experimentellen Nachweis, daß Darmverstopfung keinen Einfluß auf die Entw. des Skorbutis hat. Seine Verss. bestätigen die Befunde anderer Forscher. (Arch. Farmacologia sperim. 36. 1—5. Rom, Univ.) GR.

Georges Mouriquand und Paul Michel, *Über einige osteodystrophische Faktoren und ihre Wirkung bei den verschiedenen Tierspezies*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 338; C. 1923. III. 327.) Die Ratte ist sehr resistent gegen osteodystrophische Einflüsse (Ernährung ohne Vitamin C oder unter Zufügung von

Dorschleberöl zu insuffizienter Nahrung bezw. Verss. durch Gabe von Schilddrüsenextrakt), die sich beim Meerschweinchen als sehr schädlich erweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1655—57.) LEWIN.

Bahel Plant, *Gaswechseluntersuchungen bei Fettsucht*. II. Mitteilung. (Vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 139. 285; C. 1923. I. 262.) Weitere Unterss. bestätigten die Bedeutung der Hypophysenfunktion für die spezif.-dynam. Wrkg. des Eiweißes. War bei Hypophysenerkrankung die Keimdrüsenfunktion erloschen, so war auch der Grundumsatz herabgesetzt, wenn auch bei weitem nicht so stark wie bei Myxödem, in 3 Fällen von primärem Keimdrüsenausfall nicht. Bei Myxödem u. thyreogener Fettsucht war die spezif.-dynam. Wrkg. stets normal; sie pflegt bei Kindern unter 13 Jahren geringer zu sein als bei Erwachsenen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 142. 266—78. Hamburg, Univ.) SPIEGEL.

Elisabeth Hecker, *Untersuchungen über den Phosphorstoffwechsel des Nervensystems*. II. Mitteilung. *Der Phosphorumsatz unter verschiedenen Bedingungen*. (I. vgl. HECKER u. WINTERSTEIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 302; C. 1923. III. 1046.) In der Ruhe findet am überlebend erhaltenen Zentralnervensystem des Frosches ein nachweisbarer P-Verlust statt, der meist etwa 0,03% (im Mittel aller Verss. 0,0257%) der frischen Substanz = 15—16% des P-Gehaltes beträgt; diese P-Ausscheidung erfolgt fast zur Gänze in den ersten 8 Stdn. Bei Ausschluß von O ist keine P-Ausscheidung nachweisbar. In der Narkose (0,5% Urethan) wird eine deutliche Herabsetzung des P-Umsatzes, etwa auf $\frac{1}{8}$ des Ruhewertes gefunden. Das elektr. gereizte Zentralnervensystem läßt eine Steigerung des P-Stoffwechsels auf etwa das Doppelte des Ruheumsatzes erkennen. Diese Steigerung ist an die Erregungsvorgänge geknüpft, sie bleibt in Narkose aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 26—32. Rostock, Univ.) GUGGENHEIM.

F. A. Hartman und W. B. Hartman, *Einfluß von Temperaturänderungen auf die Epinephrinabsonderung*. (Vgl. F. A. HARTMAN, WAITE u. CORDOCK, Amer. Journ. Physiol. 62. 225; C. 1923. I. 375.) An der entnervten Katzeniris sieht man in vivo nach Abkühlen der Haut Zunahme, nach Erwärmung keine Vermehrung der Nebennierenabsonderung. Unruhe der Tiere oder Zittern ist nicht die Ursache, auch nicht Absinken der Körpertemp. u. Reizung des Wärmesentrums. Die peripher. Reizung scheint zu wirken. (Amer. Journ. Physiol. 65. 612—22. Buffalo.) MÜ.

F. A. Hartman und W. E. Hartman, *Die Bildung von Epinephrin in der Nebennierenrinde*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Nebennierenrinde enthält colorimetr. nachweisbares Adrenalin (0,5 mg pro g etwa), auch wenn das Nebennierenmark zuvor zerstört war. Dies läßt sich ferner durch die Wrkg. auf den Darmmuskel zeigen. — Nach Entfernung der einen Nebenniere u. Zerstörung des Marks der übriggebliebenen tritt Erweiterung der entnervten Katzeniris durch Muskelarbeit oder Erregung ein. Sie fehlt nach Entfernung auch der zweiten Nebenniere. (Amer. Journ. Physiol. 65. 622—34. Buffalo.) MÜLLER.

Karl Grunenberg, *Über die Topik der Umwandlungsstätten der Chloroformlöslichkeit des Bilirubins*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 119; C. 1923. III. 458.) Verss. an der durchströmten überlebenden Leber ergaben, daß die Leberzelle nicht an der Änderung der Chloroformlöslichkeit des Bilirubins beteiligt ist. Erst in den Gallengängen wird das Bilirubin schwerer in Chlf. löslich u. liefert die direkte Diazork. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 128—38. Berlin.) LEWIN.

M. M. Pawlow und B. A. Schazillo, *Zur Frage der Funktion der Glandula coccygea*. I. Mitteilung. *Die Wirkung des Auszuges aus der Glandula coccygea auf die biochemischen Eigenschaften des Blutes*. Der Auszug aus der Drüse mit 0,8% ig. NaCl-Lsg. ruft bei Kaninchen nach iutragenöser Injektion eine schnelle Steigerung der Blutgerinnbarkeit hervor, die nach 24 Stdn. allmählich wieder abklingt. Die

Fibrinogen- u. Fibrinfermentmenge vergrößern sich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 1—8. Charkow, Univ.) WOLFF.

M. Pawlow und B. Schazillo, *Zur Frage der Funktion der Glandula coccygea*. II. Mitteilung. *Die Wirkung des Auszuges aus der Glandula coccygea auf die Herz- und Gefäßtätigkeit*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Auszug der Drüse verursacht bei Kaninchen Blutdrucksenkung, Beschleunigung der Herzkontraktionen u. Vergrößerung der Amplitude der Pulswelle. Bei tox. Dosen werden die Amplitude der Pulswelle u. die Zahl der Herzkontraktionen vermindert. Über die Funktion der Speicheldrüse im Organismus können noch keine bestimmten Feststellungen gemacht werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 9—16. Charkow.) WOLFF.

F. Rosenthal und M. Frhr. v. Falkenhausen, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Gallensekretion*. I. Mitteilung. *Über eine quantitative Bestimmung der Gallensäuren in der menschlichen Duodengalle*. Die Methode ermöglicht mittels des gasometr. Verf. nach VAN SLYKE in Verb. mit der Best. des Gesamt-S in der mit A. entweißten Galle eine annähernd quantitative Best. der Gallensäuren in toto u. der Glykocholsäure u. Taurocholsäure im einzelnen in der menschlichen Duodenalgalle. Die Methode ist befriedigend genau. Bei dem Verf. nach VAN SLYKE sind auch kleinste Mengen von Taurin (z. B. 0,5 mg) noch quantitativ zu erfassen. Taurocholsäure u. Glykocholsäure werden mit NaOH gespalten, der frei gewordene Taurin- u. Glykokoll-N gasometr. bestimmt. Der Taurin-N wird durch Best. des Taurin-S im alkoh. Gallenextrakt berechnet; nach dessen Abzug vom NH₂-N der Gallensäuren erhält man den der Glykocholsäure entsprechenden Amino-N. (Vgl. hierzu FOSTER u. HOOPEE, Journ. Biol. Chem. 38. 355; C. 1920. IV. 500.) — Zwischen Bilirubin- u. Gallensäureausscheidung durch die menschliche Leber bestehen anscheinend keine gesetzmäßigen Beziehungen. Die Glykochol- u. Taurocholsäureausscheidung durch die menschliche Leber unterliegt bereits in der Norm in ihren gegenseitigen prozentualen Mengenverhältnissen gewissen Schwankungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 321—38. Breslau, Univ.) WOLFF.

E. B. Mayrs, *Die Funktion der Tubuli bei der Nierenabsonderung*. Bei Kaninchen wurde nach Entfernung des Darmes der Gehalt des Blutes der Carotis, des Ureterharns u. des Nierengewebes nach Verdrängung des Blutes durch Luft an Harnstoff u. SO₄ bestimmt, nachdem diese intravenös injiziert waren. — Es fand sich in der Nierensubstanz nicht mehr als in Blut u. Harn. Es findet also keine echte Sekretion statt. — Aus Farbstoffvers. gezogene Schlüsse auf die Nierenfunktion sind irreführend. (Journ. of Physiol. 57. 422—27. Edinburgh.) MÜLLER.

E. B. Mayrs, *Über die Wirkung von Phlorrhizin auf die Niere* (vgl. vorst. Ref.). Bei Kaninchen findet sich im Harn, verglichen mit der Konz. im Blute, nach Na₂SO₄-Injektion etwa 1,4 mal soviel Na₂SO₄, als bei gleichzeitigem Phlorrhizindiabetes Traubenzucker. Es muß also auch unter Phlorrhizin Zucker rückabsorbiert werden. Niemals wird Traubenzucker in der Niere stärker konz. als eine Substanz ohne Schwellenwert wie Sulphat. — Dieses wird etwa 2 mal stärker konz. als Harnstoff, von dem wahrscheinlich ein Teil durch die Tubuli rückabsorbiert wird. — Bei der Nierenprobe mit Phlorrhizin hat man beim Menschen darauf zu achten, daß bei der Vergiftung keine Nierenzellschädigung eintritt u. die Harnstoffausscheidung nicht gelitten hat. — Alle Resultate stimmen mit CUSHNY'S Rückabsorptionstheorie gut überein. (Journ. of Physiol. 57. 461—65. Edinburgh.) MÜLLER.

H. L. White, *Studien über die Funktion der Nierentubuli*. III. *Beobachtungen über die Ausscheidung von Sulfat, mit einer modifizierten Technik der Bestimmung von anorganischem Sulfat im Blut und Plasma*. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 65. 212; C. 1923. III. 870.) Eiweißfällung in 4-fach verd. Citratplasma oder Blut (2—4 ccm) mit $\frac{1}{4}$ Teil 20% ig. CCl₃-COOH. Unter Zusatz von konz. HNO₃ Verdampfen, dann Veraschung des Filtrats. Benzidinsulfatfällung nach FISKE (Journ.

Biol. Chem. 47. 59; C. 1921. IV. 773), aber unter Filtration mit GOOCH-Tiegel. — Bei *Phlorrhizin*vergiftung des Hundes werden Harnstoff, Phosphat, Sulfat u. Zucker nach Ansicht des Vf. teils durch Glomerulusfiltration, teils durch Sekretion aus den Tubulis ausgeschieden (vgl. MAYERS, vorst. Ref.). (Amer. Journ. Physiol. 65. 537—46. St. Louis.) MÜLLER.

Max Bürger und Max Grauhan, *Über postoperativen Eiweißzerfall*. II. Mitteilung. *Die postoperative Azoturie*. Die postoperative Mehrausscheidung von N ist bedingt durch Gewebsschädigung, reaktive Entzündung u. die im Wundbereich sich zersetzenden Sekrete. Der Eiweißumsatz kann auch durch toxische Wrkg. der Zerfallsprod. bedingt sein. In Betracht kommt ferner die Wrkg. letzterer als Reizkörper. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 16—42. Kiel.) LEWIN.

Gustaf Fr. Göthlin, *Über die Lage und Ausdehnung des reinen Gelb im Spektrum*. Die physiolog. Beurteilung des reinen Gelb wurde von 24 Personen vorgenommen, die zum größten Teil infolge ihres Berufes mit der Beurteilung von Farben vertraut waren, darunter Maler, Lithographen, wissenschaftliche Psychologen u. Physiologen. Vertreten waren Personen beiderlei Geschlechts. Das monochromatische Licht der zu beurteilenden Wellenlänge wurde in einem vom Vf. konstruierten besonderen App., den er als *Liminospektroskop* bezeichnet, hergestellt. Als weißes neutrales Licht, durch dessen vorherigen Anblick das Auge des Beschauers adaptiert wurde, diente Himmelslicht, das von einem MgO-Schirm reflektiert war. Später wurde es mittels einer Halbwattlampe mit vorgeschaltetem CuSO₄-Trog hergestellt unter Reflexion an MgO. Auch für n. Augen liegt das Gebiet des reinen Gelb in etwas verschiedenen Wellenlängebezirken. Auch überdecken sich die Bezirke der einzelnen Beobachter nicht vollständig, so daß es keine einzige Wellenlänge gibt, die von sämtlichen Beobachtern als rein gelb empfunden wird, wenigstens wenn die Adaptation des Auges mit der geringen Intensität von 1 Meter Lux neutralen Lichtes vorgenommen ist u. wenn die Intensität des Gelb nur gerade so hoch genommen wird, um eben Farben zu unterscheiden. Die Wellenlänge 580 $\mu\mu$ wurde, wenn man die Häufigkeit der Beurteilung als rein gelb als Funktion der Wellenlänge aufträgt, von den meisten Beobachtern so empfunden. Die Ausdehnung der Zonen des reinen Gelb wechselt von Individuum noch weit stärker als der Schwerpunkt, nämlich von 1 bis 12 $\mu\mu$. Der mittlere Wert der Breite der Zonen für sämtliche Beobachter war 5,1 $\mu\mu$, u. liegt für Frauen ausgesprochenermaßen niedriger (4,1 $\mu\mu$) als für Männer (6,1 $\mu\mu$). Es kann somit eine u. dieselbe Wellenlänge bei verschiedenen Beobachtern einen qualitativ verschiedenen Eindruck erwecken. So wird etwa die Wellenlänge 585 $\mu\mu$ in einem Falle als rötlich-gelb, in einem anderen als grünlich-gelb empfunden. In keinem Fall wurde eine Wellenlänge außerhalb 574—596 $\mu\mu$ als rein gelb empfunden. Für seinen Befund versucht Vf. eine Erklärung, die an die phylogenet. Entw. der Farbenempfindung beim Menschen anknüpft. Danach sollte bei einer Anzahl von Individuen das Zentrum der Retina trichromatisch in dem Sinne sein, daß dort nur drei Elementarprozesse, (der Blau-, Grün- u. der Rot-Proz.) auftreten, in anderen Fällen aber tetrachromat. mit einem noch hinzutretenden Gelb-Proz. Die erstere Art der Empfindung soll dabei dem späteren Entw.-Stadium angehören. (Journ. of Physiol. 57. 181—194. Upsala.) BYK.

Pierre Girard, *Untersuchungen bezüglich der elektrischen Osmose der lebenden Gewebe*. (Vgl. GIRARD u. MESTREZAT, C. r. soc. de biologie 87. 356. 358; C. 1923. III. 243.) Die *Hornhaut* verhält sich rein passiv wie eine Membran. Bei Stromfluß entsteht in allen alkal. Lsgg. u. Lsgg. mehrwertiger Anionen in dem darin eintauchenden Auge ein erheblicher Überdruck, in Lsgg. mehrwertiger Kationen Unterdruck. — Die an *Leberzellen* durch Elektroosmose entstehenden Veränderungen (vgl. FAURÉ-FREMIET u. GIRARD, C. r. soc. de biologie 85. 1140; C. 1922. I. 775),

bei n. Gewebe sich langsam zurückbildend, tun dies bei Krebsgewebe nicht; hier tritt vielmehr bleibender Zerfall u. Nekrose ein, besonders nach elektrosmot. Eindringen von Ca⁺⁺ oder Mg⁺⁺. (Arch. internat. de physiol. 20. 437—45. Paris, Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 358. Ref. BEUTNER.) SPIEGEL.

J. de Haan und J. Bast, *Über die Färbung elastischen Gewebes mittels saurer Vitalfarbstoffe*. Wesentlich sind Adsorptionsvorgänge analog der Bindung von Farbstoffen an Serumkolloide. Alle sauren Farbstoffe verhalten sich gegenüber dem elastischen Gewebe in gleicher Weise, sofern sie kolloidale Eigenschaften besitzen. Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 372—76. Groningen) LEW.

E. Keeser, *Adsorption und Arzneimittelverteilung im Organismus*. Der menschliche u. tier. Organismus stellt einen Komplex von Zellen dar, deren Funktionen wesentlich von dem Erhaltenbleiben der Zellstruktur u. von der Intaktheit ihrer Oberfläche abhängen. J- u. Salicylsäureanionen werden um so stärker adsorbiert, je stärker das Adsorbens positiv geladen ist. Bei Chininkationen hängt die Stärke der Adsorption von dem Grade der negativen Ladung des Adsorbens ab. J- u. Salicylsäure werden von Menschen verschiedener Konst. in verschiedenem Grade retiniert u. in verschiedener Menge u. Zeitdauer ausgeschieden. Im patholog. veränderten Milieu findet eine Anreicherung von J u. Salicylsäure statt, die anscheinend durch eine Vergrößerung der H-Ionenwerte u. die dadurch veranlaßte stärkere positive Aufladung des patholog. veränderten Gewebes hervorgerufen wird. (Biochem. Ztschr. 138. 176—82. Berlin, Univ.) DIETZE.

F. Kmietowicz jr., *Über den Einfluß des Wasserstoffions der Kohlensäure in den Mineralwässern auf die Pankreasabsonderung*. Bei Hunden mit Pankreas-u. Duodenalfistel bewirkt Injektion oder Eingabe von HCO₃-haltigen Mineralwässern Pankreasabsonderung entsprechend der pH. Freie CO₂ wirkt viel schwächer. — CO₂-freie Wässer wirken nicht anders als Leitungsw. (C. r. soc. de biologie 89. 493—95. Lwow.) MÜLLER.

P. Rohmer und P. Woringer, *Die Wirkung von Natriumphosphat auf die Calcämie der Säuglinge*. 0,3—1,5 g Na₂HPO₄ pro kg in 24 Stdn. erhöhen Spasmophilie u. Lasyngospasmus des spasmophilen Säuglings, n. Säuglinge reagieren auf diese Dosen nicht. — Bei n. Kindern wirken etwa 1 g pro Tag u. kg nicht auf den Ca-gehalt des kindl. Blutes. Ist es aber spasmophil, so erzeugen schon viel kleinere Dosen ein beträchtl. Absinken des Ca im Blut des Kindes. — CaCl₂ erhöht im zweiten Fall den Blutkalk deutlich, im ersten kaum. — Die Krankheitsursache bei der Spasmophilie liegt in Regulationsstörungen des Ca-Gleichgewichts. (C. r. soc. de biologie 89. 575—77. Straßburg.) MÜLLER.

P. Rohmer und H. Allmant, *Der Kalk- und Phosphorstoffwechsel des gesunden und des spasmophilen Säuglings unter der Einwirkung von phosphorsauerm Kalk*. (Vgl. vorst. Ref.) Keine prinzipiellen Unterschiede in dem Ansatz u. der Ausscheidung von N, P, Ca. Mineralstoffwechselverss. sind für derartige Fragen, wie Spasmophilie, nicht angebracht. (C. r. soc. de biologie 89. 577—78. Straßburg.) MÜLLER.

Wolfgang Heubner, *Über eine Wirkung fein disperser anorganischer Substanzen*. Durch Kombination von Ca-Salzen mit Phosphaten wurde die Gift-Wirkg. der Ca-Salze nicht abgeschwächt, sondern auf das 2—3fache verstärkt, besonders bei gleichzeitiger Applikation beider Salze u. bei intravenöser Injektion in feinstverteilter Form. (Klin. Wchschr. 2. 1603—04, Göttingen, Univ.) FRANK.

Fritz Külz, *Quantitative Untersuchungen über die Wirkung homologer quartärer aliphatischer Ammoniumbasen*. Untersucht wurden die folgenden, durch Anlagerung der entsprechenden Jodalkyle an Trimethylamin („TM“) u. Triäthylamin („TÄ“) dargestellten Verbb.: die Jodide von Tetramethylamin, Trimethyläthylamin, Trimethylpropyl-, -butyl-, -amyl-, -heptyl-, -oktylamin, Triäthylmethylamin, Tetraäthyl-

amin, Triäthylpropyl-, -butyl-, -amyl-, -oktylammin. Alle wurden quantitativ in ihrer Wrkg. auf die motor. Nervenenden u. auf den Herzhemmungsapparat untersucht. Für die *Curare*wrkg. ergab sich, daß die Wirkungskurven der TM- u. der TÄ Alkylreihe nicht parallel verlaufen. Die Glieder der TM-Reihe sind im allgemeinen stärker wirksam als die der TÄ-Reihe, bei den höheren Homologen erfolgt in breiten Reihen eine Annäherung. In der TÄ-Reihe wirken die breiten ersten Glieder etwa gleich stark, die folgenden immer stärker mit Verlängerung der Seitenkette. In der TM-Reihe nimmt die Wirksamkeit vom Methyl- bis zum Propylglied ab. Die Butyl- übertrifft die Propylverb. ca. um das 10fache an Wirksamkeit, vom 4. Glied ab nimmt die Wrkg. nur noch langsam zu. Reziprok zu der Wirkungskurve verläuft die der Löslichkeit der Perchlorate in W. Diese Regel scheint auch für Basen mit substituierten Seitenketten zu gelten. — Den Herzhemmungsapparat erregen nur die fünf ersten Glieder der TM-Reihe. Diese, beim Butylglied am besten ausgeprägte Muskulinwrkg. schlägt beim Heptylglied in eine Lähmung um. Ebenso wirken alle Glieder der TÄ-Reihe atropinartig. In der Kontrakturwrkg. auf den Skelettmuskel liegt der Umschlagpunkt von Erregung zu Lähmung zwischen Heptyl- u. Oktylderivat der TM-Reihe. Auch das erste Glied der TÄ-Reihe wirkt hier noch erregend. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 339–69. Leipzig, Pharmakol. Inst.)

WOLFF.

Meyer Bodansky und Henry C. Hartman, *Die Erzeugung experimenteller Anämie durch symmetrisches Diisopropylhydrazinchlorhydrat und verwandte Verbindungen.* s.-Diisopropylhydrazin wirkt als Blutgift ähnlich Phenylhydrazin. Bei einem Hunde von 13 kg bewirkten je 0,12–0,25 g, 3 mal innerhalb 8 Tagen injiziert, Anämie mit erhöhtem Färbeindex, Fall der Erythrocyten von 5,4 auf 1 Million, Hypertrophie von Milz u. Knochenmark, Leberverfettung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 297–98. Galveston, Univ. of Texas; Ber. ges. Physiol. 19. 470. Ref. FROMHERZ.)

SPIEGEL.

Muneji Akamatsu und Ferd. Wasmuth, *Studien über das intermedäre Schicksal des Chloralhydrats im Organismus.* (Vgl. STRAUB bei WILLSTÄTTER, STRAUB u. HAUPTMANN, Münch. med. Wechschr. 69. 1651; C. 1923. I. 1196) Chloralhydrat wie Trichloräthylalkohol werden bei Kaninchen nur ca. zur Hälfte als gepaarte Säuren wieder ausgeschieden, der Rest wird so weitgehend im Kaninchenorganismus zersetzt, daß die Paarung nicht mehr zustande kommt. Die ersten Spuren der Urochloralsäure sind mittels der Naphthoresorcink. schon nach 15 Min. mit Sicherheit festzustellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 103 bis 116. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.)

WOLFF.

G. Joachimoglu und E. Mosler, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkungen des d-, l- und i-Camphers.* V. Mitteilung. *Elektrographische Untersuchungen am isolierten Froschherzen.* (IV. vgl. JOACHIMOGLU, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88. 364; C. 1921. I. 690.) Die drei Campherisomeren rufen am Elektrogramm des isolierten Froschherzens gleichsinnige Veränderungen hervor; elektr. Erregung u. mechan. Effekt sind innig miteinander verknüpft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 1–11. Berlin, Univ.)

WOLFF.

Hans Handovsky, *Zur Herzwirkung des Camphers.* I. (Nach Versuchen am Froschherzen z. T. von Hans Fuchs.) Bei Durchströmung mit Campher 1:12500 tritt fast immer zunächst eine Verschlechterung der Herzfähigkeit ein, später fast immer wieder eine Verbesserung, obwohl noch dauernd Campherlsg. derselben Konz. durch das Herz fließt. Das Herz ist also gegen Campher unempfindlicher geworden, das zeigt sich auch am isolierten Herzen; diese Unempfindlichkeit geht verloren, wenn man das Herz mit Ringerlsg. auswäscht. Stets tritt eine Verbesserung der Herzfähigkeit über die Norm hinaus ein, wenn man ein mit Campherlsg. durchströmtes gewesenes Herz plötzlich mit Ringerlsg. durchströmt. Vielleicht wird

durch den Campher im Herzen eine Substanz erzeugt, deren B. geraume Zeit beansprucht, die die Tätigkeit des Herzens verbessert u. durch Ringerlsg. auswaschbar ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 117–122. Göttingen, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

M. Cloetta und E. Wasser, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung beim alizyklischen Tetrahydro- β -naphthylamin und seinen Derivaten*. II. Mitteilung. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 398; C. 1913. II. 2150.) Die untersuchten Verbb. wurden von WASSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1202; C. 1916. II. 261) u. teilweise schon von BAMBERGER (vgl. I. Mitteilung) dargestellt. Untersucht wurden *N*-Dimethyl-ac-tetrahydro- β -naphthylamin (vgl. STERN, VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 117. 418 [1889]), ac-Tetrahydro- β -naphthyl-trimethylammoniumchlorid, α -Hydrindamin, Monomethyl- α -hydrindamin, *N*-Monomethyl-ac-tetrahydro- β -naphthobenzylamin (durch Einw. von $\frac{1}{2}$ Mol. Dimethylsulfat auf die Base in Ä. oder CH_2OH ; von den Krystallen von methylschwefelsaurem Tetrahydronaphthobenzylamin wird abfiltriert, die äth. Lsg. abgedampft; schwach gelbes Öl, Kp_{17} 139,0–139,6°. Chlorhydrat; Nadelchen, ll. in W., l. in A., F. gegen 140° unter Zers.), ac-Tetrahydro- β -naphthyläthylthioharnstoff, ac-Tetrahydro- β -naphthylphenylharnstoff, ac-Tetrahydro- β -naphthylphenylthioharnstoff, ac-Tetrahydro- β -naphthylsulfocarbaminsaures ac-Tetrahydro- β -naphthylamin, Di-(tetrahydro- β -naphthylthioharnstoff), *N*-(ac-Tetrahydro- β -naphthyl)-carbaminsäureäthylester. Die Einführung eines Methylrestes in die Aminogruppe des ac-Tetrahydro- β -naphthylamins (kurz: „ β -T.“) machte die Wrkg. auf Blutdruck u. Steigerung der Temp. heftiger, aber kürzer als bei β -T. Die Dimethylverb. ist dagegen weniger giftig, macht Blutdrucksenkung, beeinflußt die Temp. nicht; Pupillenerweiterung wie bei den früher genannten Basen. Die Trimethylammoniumchloridverb. wirkt curareartig; Blutdrucksteigerung u. Mydriasis bleiben bestehen, die Temp. wird nicht erhöht. Diese Verb. steht also zwischen dem Mono- u. dem Dimethyl- β -T. Die Fiebererzeugung geht am ehesten verloren; sie wird offenbar von anderen Bedingungen beherrscht als Pupillenerweiterung u. Blutdrucksteigerung. Wie früher beim Acetylderiv. ruff Substitution eines H-Atoms der NH_2 -Gruppe durch die Urethan-, Äthylthioharnstoff-, Phenylharnstoff-, oder Phenylthioharnstoffgruppe eine Änderung der Wrkg. derart hervor, daß Pupillenerweiterung, Fieber, Blutdrucksteigerung u. zentrale Erregung fehlen. Diese charakterist. Umkehr der Wrkgg. des β -T. scheint also von dem Eintritt eines Acylrestes ganz allgemein abzuhängen. Ebenso ist es beim Di-(tetrahydro- β -naphthylthioharnstoff), weil offenbar das 2. Mol. β -T. nicht in Freiheit gesetzt werden kann u. somit einfach der Charakter der Acylsubstitution verbleibt. Kann dieser Rest aber abgespalten werden, wie im ac-Tetrahydro- β -naphthylsulfocarbaminsauren ac- β -T., so zeigen sich alle Grundwrkgg. des freigeordneten β -T. in n. Weise. Rückt die Aminogruppe des β -T. weiter vom arom. Kern ab durch Zwischenschaltung einer Methylgruppe, wie bei den Naphthobenzylaminverbb., so erhält man die Wrkgg. des β -T., nur abgeschwächt. Es können dann aber weitere Dosen wieder die gleiche Blutdruckwrkg. erzielen, was beim β -T. nicht der Fall ist. Auch hier tritt bei Substitution durch den Acetylrest Umkehr der Wrkg. ein. α -Hydrindamin u. seine Methylverb. haben trotz der Hydrierung nur schwächere spezif. Wrkgg. als β -T. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 198–220. Zürich, Pharmakol. Inst. d. Univ.) WOLFF.

Mario Quattrini, *Über die Entstehung des Melanins aus den Benzopyrrolen*. Pyrrol gab beim Kaninchen keine eindeutigen Resultate, Pyrrol- α -carbonsäure, α -Dimethylpyrrol u. Skatol subcutan an der Injektionsstelle nach 9–18 Tagen mehr oder minder dunkle Pigmentierungen, rascher α -Methylindol. Die Pigmentierung hält in gleicher Intensität 54 Tage an, findet sich nach dem 17. Tage in Leber, Milz u. Niere. Bei albinot. Tieren sind keine Pigmentationen zu erreichen. Die

genannten Verbb. geben nicht zu Lokalrkk. Anlaß, beeinflussen aber das Allgemeinbefinden. Am giftigsten ist von ihnen Skatol, am wenigsten giftig α -Methylindol. (Giorn. ital. di malatt. vener. e di pelle 64. 20—36. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 484. Ref. PERUTZ.)

SPIEGEL.

Hans Geßler, *Über den Einfluß des Pyramidons auf den Stoffwechsel*. Pyramidon beeinflusst mehrere Funktionen des Stoffwechsels in deutlicher, charakterist. Weise. Die erhöhte Wärmebildung u. der Eiweißumsatz werden herabgesetzt, W. u. in stärkerem Grade NaCl werden im Organismus zurückgehalten. Die Einflüsse auf Vasomotoren, Atmung u. Adrenalinglucosurie sind zentraler Natur, ebenso die Wärmebildung u. -regulation, die Regulation des N-, des W.- u. des NaCl-Stoffwechsels. Die Lokalisation dieser Wrkgg. auf bestimmte Gehirnzentren begegnet noch Schwierigkeiten. Pyramidon entfiebert dadurch, daß es die Wärmebildung herabsetzt, die Wärmeabgabe steigert, u. zwar in einem derartigen Verhältnis zueinander, daß die Temp. normal wird. Dieser Vorgang entspricht aber nicht der spontanen Entfieberung bzw. der gewöhnlichen Fieberlosigkeit. Wenn die Temp. einmal n. ist, verhindert Pyramidon den Wiederanstieg dadurch, daß es eine erneute Vermehrung der Wärmebildung unterbindet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 257—87. Heidelberg, Med. Klin.) WOLFF.

Harry J. Deuel jr. und Lafayette B. Mendel, *Versuche über den Stoffwechsel des Thymins*. Von 8 g Thymin, per os an einen Hund von 5 kg gegeben, wurde im Harn 1 g unverändert gefunden (vgl. BAUDISCH u. DEUEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1581; C. 1923. IV. 280), bei einem Hunde von 12 kg nichts. Bei Tagesdosen von 0,25 g nach im ganzen 3 g beim 5 kg-Hund kein Anstieg des Restharnstoff-N, aber stets Anstieg von Harnstoff. In 150 l n. Harn war Thymin nicht nachweisbar. Vf. sind der Meinung, daß es durch Abbau verschwindet. Seine diuret. Wrkg. hängt von der zugeführten Menge ab. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 237. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 518. Ref. THOMAS)

SPIEGEL.

Paul Noether, *Quantitative Studien über das Schicksal des Nicotins im Organismus nach Tabakrauchen*. Nicotinbest. an Blutegeln nach FÜHNER (Biochem. Ztschr. 92. 355; C. 1919. II. 479.) 6 Stdn. nach subcutaner Injektion findet sich beim Meerschweinchen das meiste Nicotin im Harn, weniger im Dünndarm, noch weniger in Leber u. Lunge. Es erscheint nach ca. 1½ Stdn. im Harn u. wird bis zu 10 Stdn. lang ausgeschieden. Auch im menschlichen Harn ist nach Tabakrauchen nach 1½ Stdn. Nicotin im Harn nachweisbar; Ausscheidungsdauer rund 8 Stdn. Nichtraucher verhalten sich wie Gewohnheitsraucher. 12 Stdn. Rauchkarenz macht den Harn u. vermutlich auch den Organismus nicotinfrei. Kumulierung u. Magazinierung von Nicotin dürften nicht eintreten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 370—77. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.)

WOLFF.

L. Jendrassik, *Eine einfache Methode zur Demonstration des Pilocarpinbindungsvermögens von Kaninchenserum*. Die Methode beruht auf der Fällung des Pilocarpins mit Jod-Jodkalium. Die bindende Fähigkeit des Kaninchensersums wird mit dieser Rk. dadurch nachgewiesen, daß das im Serum gel. Pilocarpin, wenn die Unters. bald erfolgt, noch fällbar ist, nach ca. ½ Stde. aber nicht mehr. So dürfte die Giftresistenz mancher Tiere gegen bestimmte pflanzliche Gifte erklärbar werden. Schafserum bindet schwach nach 1—2 Stdn., die Seren von Rind, S. hwein, Pferd, Katze binden nicht. (Vgl. auch STORM VAN LEEUWEN u. VON SZENT-GYÖRGYI, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 257; C. 1922. I. 652.) (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 118—22. Leiden, Pharmakother. Inst.)

WOLFF.

Erich Hesse, *Die Atropinfestigkeit der Kaninchen und ihre Beziehung zur unspezifischen Reizbehandlung*. (Vgl. BIBERFELD, Biochem. Ztschr. 122. 260; C. 1922. I. 64. VAN DER HEYDE, Journ. of laborat. and clin. med. 7. 280; C. 1922. IV. 530 u. vorst. Ref.) Die Zerstörung des Atropins im Kaninchenblut wird wahr-

scheinlich durch eine spezif. Substanz ausgelöst, wobei das Alkaloid in seine beiden, physiol. indifferenten Bestandteile Tropin u. Tropasäure zerfällt u. diese eventuell weiter oxydiert werden. Hinsichtlich der Atropinfestigkeit hochwirkende Sera verlieren bei 68° nach kurzer Zeit ihre entgiftenden Eigenschaften, gewinnen ihre Zerstörungsfähigkeit für Atropin aber wieder, wenn man zu 2 ccm inaktivierten Serums 0,1 ccm = 2 Tropfen des gleichen Normalserums vom selben Tier setzt. Dieser Vorgang ist individuell spezif. Das atropinergiftende Agens dürfte aus zwei Substanzen bestehen, einer thermostabilen u. einer thermolabilen, individuell spezif. Analogien hierzu finden sich in der Immunitätslehre. Vielleicht sind die hypothet. Substanzen als Pro- u. Kofeiment aufzufassen. Der fragile thermolabile Körper scheint kein Lipoid zu sein u. wird durch A. zerstört. Durch Adersaß oder Injektion von Milch, artfremdem Serum, Gelatine oder Fieberzeugung durch Heuinfus wird weder die Höhe der atropinzerstörenden Kraft noch das Reaktivierungsphänomen beeinflusst. Dagegen wird das inaktivierte Serum reaktiviert durch Injektion von kolloidalem S, Terpentinöl, Protargol oder starke Verechtorfung der Rückenmuskulatur. Diese unspezif. Reizbehandlung scheint eine Serumänderung hervorzurufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 238—52. Breslau, Univ.) WOLFF.

Otto Moog, *Der Einfluß von Pilocarpin, Atropin und Adrenalin auf die unmerkliche Hautwasserabgabe*. Gemeinsame Unterss. mit H. Kutsch. *Pilocarpin* kann die unmerkliche Hautwasserabgabe erhöhen infolge Reizung der parasympath. Nervenendigungen der Schweißdrüsen. Es liegt kein Beweis dafür vor, daß die insensible Hautwasserabgabe hauptsächlich als physikal. Verdunstungsvorgang in direkter Abhängigkeit von der Gefäßweite anzusehen ist. *Atropin* setzt diese Hautwasserabgabe herab, wohl infolge des sekretionshemmenden Einflusses auf die Schweißdrüsen. *Adrenalin* wirkt einschränkend, wohl infolge seiner vasokonstriktor. Eigenschaften u. die dadurch bewirkte verschlechterte Durchblutung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 75—90. Marburg a. L., Med. Klin.) WOLFF.

Franz Krömeke, *Über die Chininempfindlichkeit von Serum- und Organlipasen*. Das lipolyt. Serumferment des n. Hundes zeigt große Ähnlichkeit mit dem des Menschen u. wird durch kleine Chinindosen vergiftet. Beim n. Hunde zeigten sowohl die Nieren- wie die Lungenlipase analog der Leberlipase völlige Chininresistenz. (Klin. Wchschr. 2. 1004. Bonn, Med. Poliklin.) FRANK.

Arie Querido, *Über die Wirkung des Veratrin auf die gestreifte Muskulatur*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 445; C. 1923. III. 876.) Das wesentliche Moment in der Wirkg. des Veratrin liegt in seinem Einfluß auf die Oberflächenspannung in den isotropen Teilchen der Muskelfibrillen. Dieser Effekt bringt das typische Veratrinogramm hervor, von dem außerdem noch die Wirkg. des Veratrin auf das Sarkoplasma abzulesen ist. Von der Schädigung des Sarkoplasmas erholt sich der Muskel nicht vollständig. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 307—39. Amsterdam.) LEWIN.

O. Gros und M. Kochmann, *Über einen neuen Mechanismus der potenzierenden Wirkung von Arzneimischungen unter besonderer Berücksichtigung von Novocain und Kaliumsulfat*. Am Nervenmuskelpräparat des Frosches bleiben unwirksame Konz. der beiden genannten Anästhetica auch in der Mischung unwirksam. Mischungen wirksamer Konz. beschleunigen im Verhältnis zu den Einzelwirkungen den Eintritt der Lähmung des Nerven. Diese Wirkungsbeschleunigung führt bei zeitlicher Beschränkung der Verss. zu einem potenzierenden Synergismus. Dieser Potenzialisationsmechanismus wird *Zeitpotenzierung* genannt im Gegensatz zu jenem potenzierenden Synergismus, der auch bei Ausschaltung der Zeit als Versuchsfaktor eintritt (*Konzentrationspotenzierung*). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 129—47. Kiel u. Halle a. S., Pharmakol. Instst.) WOLFF.

Ernst Frey, *Die Muskelwirkung der erregenden Gifte*. Am ausgeschnittenen Froschmuskel besitzen die erregenden Gifte *Pikrotozin, Santonin, santoninsaurcs Na, Campher, Coffein, Codein, Strychnin, Thebain, Säurefuchsin, Atropin, Veratrin, Oxydicolchicin, Oxycolchicin* eine gleichartige Muskelwrkg., indem sie in geeigneter Konz. zu einer Leistungssteigerung des Muskels führen, u. zwar zu Erhöhung des Zuckungsgipfels u. Verlängerung der Zuckungsdauer; zugleich besteht aber eine Beeinträchtigung der Muskelleistung auf rhythm. Reize. Kalk wirkt nur gegen Veratrin antagonistisch. Kalküberschuß der Ringerlsg. setzt die Höhe der Zuckung herab. Durch kalkentziehende Stoffe, wie die Na-Salze der *Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ölsäure, Stearinsäure, Phosphorsäure* wird die Muskelzuckung ebenso wie in den Lsgg. von *NaCl, NaBr, NaJ, Na₂SO₄* oder durch Zusatz von *HgCl₂* oder *BaCl₂* in der Weise verändert, wie es Veratrin tut. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 21—54. Marburg a. L., Pharmakol. Inst.) WOLFF.

T. Takayanagi, *Digitaliskumulation und Digitalisspeicherung am Frosch*. Geprüft wurden *g-Strophanthin, Gitalin Boehringer* u. die Gesamtglykoside der Digitalis als Tannoide (*Digipuratleg.*) u. zwar derart, daß unterschwellige Dosen täglich bis zum Auftreten von Vergiftungssymptomen gespritzt wurden. *g-Strophanthin* wird beim Frosch stärker kumuliert als *Gitalin* u. die Digitannoide, wahrscheinlich deshalb, weil es schwerer entgiftet wird, wenn dies überhaupt der Fall ist; *Gitalin* u. *Digitannoid* werden sicher entgiftet. Alle geprüften Digitalissubstanzen werden relativ fest gebunden u. gespeichert. Mit *Gitalin* vorbehandelte Herzen sind dann auch für *Strophanthin* überempfindlich u. umgekehrt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 17—32. Heidelberg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Helene Grumach, *Die Beeinflussung der Gefäßwirkung des Strophanthins durch Antimon, Kalium und Calcium*. (Vgl. SCHOEN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 158; C. 1923. I. 1405.) Wie früher am Froschherzen konnte auch am Gefäßpräparat nach TRENDLENBURG eine Steigerung der Strophanthinempfindlichkeit durch *Sb* festgestellt werden. *Cu* erwies sich als ungeeignet, da es selbst in stärkster Verd. noch selbst gefäßverengernd wirkt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 123—28. Königsberg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Hans Handovsky und Wolfgang Heubner, *Über Gerbstoffwirkung an Einzelzellen*. Tannin vermindert in geringen Konz. (ca. 0,001%) die Permeabilität der roten Blutkörperchen, wie an dem verzögerten Eindringen von Nitrit, d. h. an seiner verlangsamt. Rk. mit Hämog'obin erkennbar ist. In höheren Konz. (über 0,02%) werden die Blutkörperchen geschädigt u. damit durchlässiger für Nitrit. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 123—30. Göttingen, Pharmak. Inst.) WOLFF.

G. S. Eadie, J. J. R. Macleod und E. C. Noble, *Insulin und Glykolyse*. (Vgl. EADIE u. MACLEOD, Amer. Journ. Physiol. 64. 285; C. 1923. III. 467.) Zusatz von *Insulin* zu defibriniertem n. Blut oder zu Blut nach Injektion von *Insulin* oder zu Mischungen von Muskelextrakt von n. oder mit *Insulin* behandelten Tieren mit Blut oder physiol. NaCl-Lsg. beeinflusst die Glykolyse nicht; ebensowenig die einer Leukocytensuspension. (Amer. Journ. Physiol. 65. 462—76. Toronto.) MÜ.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Rathery, *Über einige Wirkungen des Irsulins*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1833; C. 1923. III. 638.) 0,01 g des von Vf. dargestellten pulverförmigen, fett- u. salzfreien *Insulins* entsprochen beim Hund 10 Einheiten „*Iktin*“. — Auch beim Hund waren die individuellen Unterschiede in der Rk. auf das gleiche Prod. sehr erheblich. Das Absinken des Blutzuckers verläuft nicht proportional der *Insulindose*; es gibt für jedes Individuum eine optimale Dosis, die man nicht überschreiten soll. — Wis. Extrakte bewirken viel leichter Krämpfe als Suspensionen von pulverförmigem *Insulin*. Die Krämpfe haben nicht allein hypoglykäm. Ursprung. (C. r. soc. de biologie 89. 473—75. Paris.) MÜLLER.

V. B. Wigglesworth, C. E. Woodrow, W. Smith und L. B. Winter, *Über die Wirkung von Insulin auf Blutphosphat*. Der anorgan. P des Blutes nimmt nach *Insulin* bei Kaninchen stark ab u. bleibt so tief auch noch mehrere Std. nach Erholung von den hypoglykäm. Krämpfen. — Beim Menschen nimmt die P-Ausscheidung im Harn durch *Insulin* nicht zu. — Möglicherweise nehmen die Gewebe beim Verschwinden des Traubenzuckers aus dem Blut einen P-haltigen Komplex auf. (Journ. of Physiol. 57. 447—50. Cambridge.) MÜLLER.

M. Aron, E. Stulz und B. Simon, *Funktion des fötalen Pankreas nach Entfernung des mütterlichen Pankreas*. M. Aron, *Neue Mitteilung über die endokrine Wirkung des Pankreas*. Vor Entw. der Langerhansschen Inseln beim fötalen Pankreas haben Mutter u. Fötus erhöhten Blutzucker, wenn man bei der Mutter das Pankreas extirpiert. Sind die Inseln etwas entwickelt, hat der Fötus n., die Mutter erhöhten Blutzucker. Sind die fötalen Inseln voll ausgebildet, so hat auch die Mutter n. Blutzucker. Das fötale *Insulin* tritt also ins mütterl. Blut über. Die B. von Glykogen nach Zufuhr von Kohlenhydraten erfolgt aber bei der tragenden, pankreaslosen Mutter nicht. *Insulin* wirkt anscheinend darauf nicht ein. (C. r. soc. de biologie 89. 571—74. Straßburg.) MÜLLER.

Kiyoshi Morinaka, *Über den Einfluß von verschiedenen Antipyretica auf die Verteilung des Stickstoffs im Harn*. Die Verss. wurden an n. Hunden u. Kaninchen, sowie in Selbstverss. ausgeführt. Über den Einfluß verschiedener Antipyretica Gesamt-N, Harnstoff-N, NH_3 -N u. Aminosäure-N vgl. das Original. Es wird daraus geschlossen: *Elbon* bewirkt keinen vermehrten Eiweißzerfall, hemmt jedoch die Oxydationsprozesse. *Phenacetin*, *Salicylsäure* u. *Aspirin* fördern die Eiweißzers. *Chinin* u. *Äthylythärocuprein* hemmen den N-Umsatz u. üben auf die intermediären Stoffwechselprodd. keinen Einfluß aus. *Antipyrin* verändert den Gesamt-N-Umsatz nicht, schädigt jedoch den intermediären Stoffwechsel. *Pyramidon* bewirkt eine vermehrte Eiweißzers. u. schädigt bei den Kaninchen schon in geringen Dosen die Nieren. *Antifebrin* ist ohne merklichen Einfluß auf den N-Stoffwechsel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 111—29. Kyoto, Univ.) GUGGENHEIM.

B. Stuber und A. Nathansohn, *Kolloidchemische Beiträge zur Wirkungsweise einiger Diuretica*. Für gewisse Diuretica bestehen bestimmte Indicationen. Nephrosen erfordern Harnstoff u. Thyreoidin, Nephritiden Parine, bisweilen Harnstoff in großen Dosen, kardiale Ödeme letzten Endes Hg-Verbb. Zur Erforschung der Wirkungsweise dieser Verbb. sind ihre physikal.-chem. Eigenschaften mit heranzuziehen. Untersucht wurden *Coffein*, *Theobromin*, *Theophyllin*, *Euphyllin*, *Salicylsäure* als Bestandteil des Theacylons. Bemerkenswert ist die Oberflächenaktivität des Theobromins ($\frac{1}{1000}$ Mol.); Coffein folgt mit $\frac{1}{10}$ Mol.; Theophyllin ist oberflächeninaktiv. Salicylsäure setzt für sich allein die Oberflächenspannung des W. herab, aber nicht in gleichem Maße in Verb. mit Theobromin. Konz., die die Quellung von Gelatine fördern, setzen auch die Oberflächenspannung von W. herab. Alle diese Stoffe fördern die Quellung in dem Maße, in dem sie im Modellvers. sich an der Grenzfläche W./Gelatine anreichern. Daher wird die Quellung von Gelatine in dest. W. durch Coffein u. Theobromin gefördert u. bleibt durch Theophyllin unbeeinflusst. Der Einfluß von Harnstoff u. von Hg-Salzen auf die Quellung wurde nicht geprüft. Weitere Quellungsverss. wurden an Gelatine in $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Serum u. an Stückchen völlig anäm. Nieren vorgenommen. In reiner Tyrodelsg. quellen Gesamtniere u. Nierenrinde, während das Mark entquillt. Durch Einw. von Coffein erfolgt an der Gesamtniere eine Hemmung der Quellung, u. zwar hemmen kleine Dosen mehr als große. An der Rinde fördert Coffein die Quellung, besonders in hohen Konz. Das Nierenmark entquillt unter $\frac{1}{1000}$ Mol. Coffein weniger intensiv als unter Tyrodelsg., niedere Konz. machen eine Quellung. Theobromin $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100000}$ Mol. fördert die Rindenquellung, $\frac{1}{100000}$ Mol. hemmt sie. Das Mark dagegen

quillt mehr mit abnehmender Konz. Überall zeigt sich, daß Rinde u. Mark durch dieselben Pharmaka nicht gleichsinnig beeinflußt werden. Theophyllin fördert die Rindenquellung, hemmt eher die Markquellung. Euphyllin wirkt ähnlich. Harnstoff fördert die Quellung der Rinde mit wachsender, die des Markes mit fallender Konz. Alle untersuchten Diuretica begünstigen die Quellung der Rinde, während das Mark nicht gleichsinnig beeinflußt wird. Anschließend erörtern Vff. die Kolloidzustandsänderungen der Zellen bei Krankheiten mit Ödemen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 296—320. Freiburg i. B., Med. Klin.) WOLFF.

Wilhelm Laufberger, *Über Austauschvorgänge zwischen dem Blute und den Geweben unter dem Einfluß der Diuretica der Purinreihe.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 137. 531; C. 1923. III. 1042.) Unter dem Einfluß von Coffein. Euphyllin u. Diuretin wächst die Kreatin- u. Kreatininkonz. im Blute, nicht dagegen die von Rest-N u. Harnsäure. Der genannte Anstieg dürfte unter dem Einfluß des Nervensystems zustande kommen. Nach Coffein- u. Diuretinnjektionen war regelmäßig der Ca-Gehalt des Blutes vermehrt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 79—95. Brünn, Univ.) WOLFF.

Attilio Busacca, *Ein neues Jodpräparat zur Syphilisbehandlung.* Bericht über die Brauchbarkeit von *Mirion*, einem organ. Jodpräparat, zur Syphilisbehandlung. (Arch. Farmacologia sperim. 36. 6—16; 17—19. Wien, Univ.) GRIMME.

Attilio Busacca, *Experimentelle Untersuchungen über „nitroide Krisen“ des Arsenobenzols. I. Gegenwärtiger Stand der Frage. Anaphylaktische Prüfung.* Besprechung des einschläglichen Schrifttums. (Arch. Farmacologia sperim. 36. 37—48. Rom, Univ.) GRIMME.

S. Silberstein, *Zur Pathogenese der Salvarsandermatitis und über den Arsenachweis in der Haut nach Salvarsanbehandlung.* Vf. faßt die bei kombinierter Hg-Salvarsankur vielfach beobachteten Hautentzündungen als Wrkg. des Salvarsans auf. Die Speicherung von As in der Haut bei Salvarsanbehandlung konnte mit der biolog. Rk. (mittels *Penicillium brevicaulis*) in einer Anzahl von Fällen nachgewiesen werden u. scheint bei Dermatitiden regelmäßiger u. stärker aufzutreten. Den Anstoß zu solchen scheinen vielfach äußere Hautreize zu geben. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 144. 260—76 Königsberg, Univ.) SPIEGEL.

L. W. Kritschewsky, *Die Wirkung des Neosalvarsans auf das Serum und die geformten Elemente des Blutes in vitro.* Die physikal.-chem. Aktivität, nach I. L. KRITSCHESKY das Maßgebende für die Toxizität, ist bei Neosalvarsan, an der Präcipitationsfähigkeit gemessen, 2mal, an der Agglutinationsfähigkeit (genaueres Auswertungsverf.) gemessen, 25—50mal niedriger als bei Salvarsan. Im Gegensatz zu diesem zeigt Neosalvarsan vielfach das Optimumphänomen in der Präcipitationsrk., ferner Präcipitation bei fehlender Agglutinationsfähigkeit u. umgekehrt, mitunter auch Fehlen beider, scharfe Verschiedenheiten einzelner Präparatserien bzgl. der physikal.-chem. Aktivität, Gleichheit derselben bei starker Verschiedenheit des As-Gehaltes. Die Feststellungen zeigen, daß Neosalvarsan bzgl. Toxizität günstiger ist als andere Salvarsanpräparate, daß Verminderung des As-Gehaltes in ihm aber den therapeut. Wert herabsetzt, ohne die Toxizität weiter zu vermindern. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 144. 302—5. Moskau, Reichsmedizin. Hochschule; Lab. des „Anilin-Trest“.) SPIEGEL.

Fr. Roberts, *Die Wirkung gefäßverengernder Stoffe auf die Gehirnarterien.* (Vgl. Journ. of Physiol. 55. 346; C. 1922. I. 770.) *Pituitrin*, *Ergotoxin* u. *BaCl₂* bewirken Atemstillstand, wenn Anstieg des Blutdrucks verhindert wird. Sie bewirken wie *Adrenalin* Anämie des Atemzentrums infolge lokaler Gefäßverengung. (Journ. of Physiol. 57. 405—14. Cambridge.) MÜLLER.

J. Mellanby und A. St. G. Huggett, *Adrenalin und vagale Typen von Apnoe.* (vgl. ROBERTS, vorst. Ref.) *Adrenalin* erzeugt Apnoe durch Verengung der Ge-

fäße des Atemzentrums ohne sympath. Reizung. Diese Apnoe ist der Vagusapnoe sehr ähnlich, doch wird nur die erste durch *Ergotoxin* aufgehoben. Vermutlich ändert sich bei Vagusapnoe die Permeabilität der Zellen des Atemzentrums für H-Ionen. (Journ. of Physiol. 57. 395—404. London.) MÜLLER.

A. Schwartz, *Wirkung des Sparteinsulfats auf das isolierte Froschherz*. Weder beim n. noch beim ermüdeten Froschherz erzeugt Spartein Besserung oder Erregung irgendwelcher Herzgebiete. Es ist ein lähmendes Herzgift ohne jede digitalisähnliche, tönisierende Wrkg. — Herzstillstand erfolgt immer in Diastole. (C. r. soc. de biologie 89. 584—87. Straßburg.) MÜLLER.

C. Rhode, *Galoidin, ein neues Antirheumaticum*. Galoidin, ein Kondensationsprod. aus Antipyrin u. Phenyluretan in 30%ig. alkoh. Lsg. zur percutanen Anwendung bei rheumat. u. neuralg. Affektionen. (Herst. J. KESZLER, Elberfeld.) (Dtsch. med. Wchschr. 49. 954. Elberfeld, St. Josephshospital.) FRANK.

Walter Forst, *Hyberbin, ein neues Hämostyptikum*. Ein in seiner pharmakolog. Wrkg. dem *Hydrastinin* gleichwertiges Präparat aus einheimischer Droge. (Herst. Chem.-pharmazeut. Gesellsch. Frankfurt a/M) (Dtsch. med. Wchschr. 49. 950—52. Jena, Univ.) FRANK.

A. Buschke, *Über die antihydrotische Wirkung des Thalliums*. Bemerkungen zu dem Aufsatz von Schoen „über schweißtreibende Mittel“. (Vgl. SCHOEN, Klin. Wch.-chr. 2. 1322; C. 1923. III. 962.) Es wird auf die in obiger Arbeit nicht erwähnte sehr intensive u. nachhaltige schweißhemmende Wrkg. des Tl hingewiesen. Hindernd für allgemeine Anwendung ist seine Giftigkeit. (Klin. Wchschr. 2. 1698. Berlin.) FRANK.

Fritz Kübler, *Über die Angewöhnung an Arsenik*. Hunde können in langen Zeiträumen an hohe, sonst tödliche Gaben von As_2O_3 gewöhnt werden. Die As-Menge im Urin sinkt mit der Gewöhnung bis auf 0,3%. Diese Abnahme ist auch absol. zu erreichen, so daß ein Hund bei 20 mg Zufuhr mehr As im Urin ausscheiden kann als bei 800 mg täglicher Gabe. Diese prozentuale u. absol. Verminderung der Ausscheidung ist bedingt durch eine Verminderung der Resorption im Darm. Nach Resorption wird As nur durch die Nieren ausgeschieden; eine wesentliche Retention findet nicht statt. Einmal erworbene Immunität kann lange bestehen bleiben, auch wenn sie nicht mehr geübt wird, u. macht sich bei erneuter Verfütterung von As_2O_3 durch erhöhte Toleranz bemerkbar. Da die Angewöhnung auf Verhältnissen des Darmes beruht, gehen die an As gewöhnten Tiere nach subcutaner As-Injektion bei ca. den gleichen Dosen zu Grunde wie n. Tiere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 185—97. Zürich, Univ.) WOLFF.

L. Scramin, *Zur Jodtherapie der chronischen Bleivergiftung*. Aus den Überlegungen u. den Verss. in vitro u. an Tieren ist zu schließen, daß JNa mit Pb-Verbb. in den Geweben nicht reagieren kann. Die behauptete therapeut. Wrkg. der Jodide bei chron. Pb-Vergiftung ist auf Beschleunigung des Stoffwechsels durch die Jodide zu beziehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 96—107. Padua, Univ.) WOLFF.

B. Fabre und J. Josset, *Beitrag zum Studium der Toxikologie des Cyanquecksilbers*. Nach Einspritzung von $Hg(CN)_2$ verspüren die Patienten sehr bald einen HCN-Geschmack, das Cyanid wird durch Eiweißstoffe schneller als durch Säuren zers. Bald nach der Einführung in den Organismus erleidet $Hg(CN)_2$ eine beträchtliche Zers. unter Freiwerden von HCN. Bei den Vergiftungen bleibt das Blut wie nach denen mit Alkalicyaniden flüssig; es werden alle Symptome einer HCN-Vergiftung beobachtet, wie sie CLAUDE BERNARD konstatiert hat. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 81—89.) DIETZE.