

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band I.

Nr. 10.

9. März.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Foerster, *Walter Hempel*. Nekrolog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. Abt. A. 123—43. 18/9. 1920.) PFLÜCKE.

Richard Meyer, *Martin Heinrich Klaproth, ein deutscher Chemiker des 18. Jahrhunderts*. Lebensbeschreibung KLAPROTHS, der ein Anhänger LAVOISIERS und ein bedeutender Analytiker war. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 1—3. 4/1. Braunschweig.) JU.

A. L., *John Landin* †. Lebensbeschreibung und Würdigung seiner Verdienste. (Svensk Kem. Tidskr. 32. 210—11. Dez. 1920.) GÜNTHER.

A. L., *Johan Martin Lovén* †. Lebensbeschreibung und Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste. (Svensk Kem. Tidskr. 32. 208—10. Dezember 1920.) GÜNTHER.

C. Harries, *Oskar Piloty*. Nekrolog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. Abt. A. 153—68. 16/10. 1920.) PFLÜCKE.

Einige Bemerkungen über *Sir William Ramsay*. Nachruf. (Midl. Drug. and Pharm. Rev. 54. 287—88. August 1920.) MANZ.

E. Merker, *Modellversuch zur Ionentheorie*. Mittels Korkkugeln auf Paraffinöl in einer Glaswanne, an deren Schmalseiten passende mit einer Influenzmaschine verbundene Metallplatten als Elektroden aufgestellt sind, läßt sich zeigen, daß große Ionen langsamer wandern als kleine, daß die Wanderungsgeschwindigkeit von der Elektrizitätsmenge auf den Elektroden abhängt, daß nach Aufheben der Dissoziation eine Elektrolyse nicht mehr möglich ist. (Naturw. Monatshefte 2. 233 bis 235. 1920; Physikal. Ber. 2. 3—4. Referent SCHWERDT.) PFLÜCKE.

Die Lehre vom Wirkungsquantum oder von Maß, Zahl und Gewicht der Stoffmoleküle und Atome, sowie der Ätheratome. Darst. der geschichtlichen Entw. der Quantentheorie auf Grund der Arbeiten von W. WEBER, J. LOSCHMIDT (1865), MEWES (1885/86), PLANCK (1901) und EINSTEIN (1905). (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stöckst.-Ind. 12. 97—98. Dez. 1920.) SPLITTGERBER.

Alfred J. Lotka, *Ungedämpfte Schwingungen und ihre Ableitung aus dem Massenwirkungsgesetz*. Der Verlauf einer chemischen Rk. kann, wenn man ihn aus den Gesetzen der chemischen Dynamik ableitet, unter Umständen oszillatorischen Charakter annehmen. Bisher ist angenommen worden, daß dabei gedämpfte Schwingungen resultieren, die zu einem Gleichgewicht führen und nicht zu einem kontinuierlichen periodischen Vorgang; das V. ungedämpfter Schwingungen schien in Abwesenheit geometrischer Ursachen (Oberflächenfilms etc.) unwahrscheinlich, da es anscheinend eine sehr spezielle numerische Beziehung zwischen den Reaktionskonstanten nötig machte. Vf. kommt in längerer mathematischer Ableitung zu dem Schluß, daß in einem homogenen System ohne jede geometrische Ursache ungedämpfte Schwingungen auftreten können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1595—99. August [2/6.] 1920. Brooklyn, N. Y.) BUGGE.

Droste, *Harmonie der Atomgewichte und Mathematik*. Vf. belegt seine Einwendungen gegen die von SCHMIZ (Pharm. Ztg. 65. 822; C. 1920. III. 862) vermuteten harmonischen Verhältnisse bei den At.-Geww., welche SCHMIZ zu entkräften versucht hat, durch erneute eingehende Darlegungen. (Pharm. Ztg. 65. 1017—18. 23/12. 1920.) MANZ.

H. Lüers und M. Schneider, *Zur Viscositätskonzentrationsfunktion polydisperser Systeme*. Dieselbe läßt sich darstellen durch die empirisch ermittelte Gleichung: $\eta_s = \eta_0(1 + k \cdot f + k_1 \cdot f^n)$. Darin ist η_s die Viscosität der Suspension, η_0 die des W. (= 1), f das Volumverhältnis von disperser Phase zu Gesamtvolumen, k , k_1 und n Konstanten. Die Gleichung ist formal und genetisch der von WO. OSTWALD und K. MÜNDLER für den osmotischen Druck von Dispersoiden gefundenen ähnlich. (Kolloid-Ztschr. 27. 273—77. Dez. [24/8.] 1920. München, Techn. Hochsch.) LIESEGANG.

J. N. Brönsted, *Studien über Löslichkeit II. Die Löslichkeitsverhältnisse von Salzen in Lösungsmitteln mit starkem Gehalt an gleichen Ionen*. (Vgl. Kong. Danske Vid. Selsk. Nat. phys. Medd. 2. 10; C. 1920. I. 402.) Vf. gibt Ergänzungen zu der von ihm provisorisch aufgestellten Hypothese, daß der stöchiometrische Aktivitätskoeffizient in einer gemischten Salzlsg. für jedes Ion von gleichem Typus der gleiche sei. Abweichungen von den Konsequenzen dieser vorläufigen Annahme entstehen durch den sekundären elektrischen Effekt, der neben dem Milnereffekt das Potential der Ionen beeinflusst und sich in demselben Sinne wie eine unvollständige Dissoziation äußert, weiterhin durch die Hydratation der Ionen und schließlich durch den Effekt der Elektrostriktion. Als Grundlage für eine Erörterung des Einflusses dieser Faktoren dient dem Vf. das Studium der Verhältnisse der Löslichkeiten oder Löslichkeitsprodd. von Salzen verschiedener Konz. in demselben Lösungsmittel. Wenn die sekundären elektrischen Kräfte einen ähnlichen Effekt auf die Aktivitätskoeffizienten ausüben, was bei Ionen des gel. Stoffs von ähnlicher Molekularstruktur wahrscheinlich ist, werden Abweichungen von einem konstanten Löslichkeitsverhältnis hauptsächlich auf unterschiedliche Hydratation der Ionen zurückzuführen sein. Wenn aber andererseits konstante Löslichkeitsverhältnisse tatsächlich gefunden werden, während man Lösungsmittel von beträchtlich verschiedenem Dampfdruck verwendet, kann man schließen, daß die betrachteten gel. Stoffe gleichförmig hydratisiert sind. Vf. zeigt einen Weg, um den Einfluß der Hydratation thermodynamisch zu berechnen, und prüft sein Ergebnis an den Löslichkeiten von KCl, KBr, KJ—KClO₃, KJO₃, KNO₃ in KOH-Lsg. verschiedener Konz. Es zeigt sich, daß die ersten drei und die letzten drei dieser Salze vermutlich in gleichem Maße hydratisiert sind und durch die elektrischen Kräfte in Lösungsmittel in gleicher Weise beeinflusst werden. Auch für die Aktivität des W. in KOH-Lsgg. werden Werte beobachtet und berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1448—54. Juli 1920. Kopenhagen.) GÜNTHER.

P. Wolski, *Über optisch leere Flüssigkeiten*. Alle Stoffe, welche ein geeignet hergestelltes Ultrafilter passiert haben, erscheinen in 45 μ Schichtdicke optisch leer. Die bisher beobachteten Lichtpunkte und Trübungen sind also auf nicht entfernte Fremdstoffe zurückzuführen. — Vf. stellte seine Ultrafilter mit einem stark alkoh. Kollodium her. Sie sind bei dünnerer Schicht dichter gegen Kolloide als die mit ätherreichen Lsgg. hergestellten, allerdings auch mechanisch weniger widerstandsfähig. (Kolloidchem. Beihefte 13. 137—64. 1/12. [27/7.] 1920. Leipzig.) LIES.

Hedwig Walter, *Messungen der Zähigkeit und Oberflächenspannung eines Emulsionskolloids*. An Lsgg. von Gummi arabicum wurden Unterss. bezüglich des Dispersitätsgrades, der inneren Reibung u. der Oberflächenspannung vorgenommen. Die Teilchen der dispersen Phase sind durchaus als Amikronen im Sol verteilt. Aus den Viscositätsmessungen wurden an Hand der EINSTEIN'schen Formel Schlüsse gezogen, die die fl. Natur der dispersen Phase bestätigen. (Wien. Anzeiger 1920. 218—19.) STÖCKL.*

J. A. Gray, *Die Streuung von X- und γ -Strahlen*. Wenn ein gewöhnliches, d. h. nicht durch Krystallreflexion erhaltenes X- oder γ -Strahlenbündel zerstreut

wird, zeigen die gestreuten Strahlen ganz andere Eigenschaften, wie die Primärstrahlen. Der Unterschied hängt ab von der Natur der Primärstrahlen, dem Streuwinkel und wahrscheinlich auch dem streuenden Stoff. Die zerstreuten Strahlen werden mit wachsendem Streuwinkel immer weniger durchdringend als die Primärstrahlen. Die Verteilung der zerstreuten Strahlung ist für alle X- γ -Strahlen eine ähnliche; im Winkel von 90° wird weniger Strahlung zerstreut, als in jeder anderen Richtung. Vff. geht näher auf den Zusammenhang zwischen Streuung und Absorption ein und bespricht die zur Erklärung der Streuungserscheinungen aufgestellten Theorien. (Journ. Franklin Inst. 190. 633—55. Nov. 1920. Montreal, MC GILL Univ.)

BUGGE.

Gilbert N. Lewis und G. E. Gibson, *Das dritte Gesetz der Thermodynamik und die Entropie der Lösungen und Flüssigkeiten*. Vff. haben früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2554; C. 1918. II. 578) Beweise für die Gültigkeit des dritten Hauptsatzes der Wärmetheorie in der PLANCK'schen Formulierung für reine kristallisierte Substanzen erbracht. Theoretische Überlegungen führen sie jetzt zu dem Schluß, daß das dritte Wärmetheorem für Lösungen keine Geltung hat. Beim absol. Nullpunkt besteht im allgemeinen ein Unterschied in der Entropie zwischen einer Lsg. und den reinen Substanzen, aus denen sie sich zusammensetzt; wenn die Entropie der reinen Substanzen gleich Null gesetzt wird, kann also die Entropie der Lsg. nicht gleich Null angenommen werden. Weitere Überlegungen machen es unwahrscheinlich, daß unterkühlte Fl. oder „Gläser“, auch wenn sie nur einen Bestandteil haben, in das Geltungsbereich des dritten Wärmesatzes fallen. Vff. formulieren schließlich diesen Satz folgendermaßen: Wenn die Entropie eines Elementes in kristalliner Form beim absol. Nullpunkt gleich Null angenommen wird, ist die Entropie jedes reinen Kristalls beim absol. Nullpunkt gleich Null, und die Entropie jeder anderen Substanz größer als Null. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß der Unterschied zwischen der Entropie einer reinen Substanz in kristallinem Zustand und der in amorphem Zustand in vielen Fällen sehr klein ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1529—33. Aug. [9/4.] 1920. Berkeley, Calif. Univ.)

BUGGE.

G. E. Gibson, W. M. Latimer und G. S. Parks, *Entropieänderungen bei niedrigen Temperaturen. I. Ameisensäure und Harnstoff. Eine Prüfung des dritten Gesetzes der Thermodynamik*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1529. 1542; vorst. Ref. u. C. 1921. I. 400.) Der dritte Wärmesatz gibt in der Fassung, daß die Entropie aller reinen kristallisierten Substanzen beim absol. Nullpunkt Null ist, die Möglichkeit einer leichten Best. der freien Energie von Verb., die sich durch Ermittlung von Gleichgewichtsdaten oder EKK. nicht bequem untersuchen lassen. Wenn die spezifische Wärme einer Verb. und ihrer Elemente bei verschiedenen Temp. bekannt ist, kann ΔS , die Entropie der B. der Verb. aus ihren Elementen, berechnet werden. Man braucht nur die Bildungswärme ΔH zu kennen, um die freie Energie ΔF nach der Gleichung: $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$ zu erhalten. Bekannt sind die Werte der freien Bildungsenergie von Ameisensäure aus ihren Elementen (aus dem Gleichgewicht zwischen W., CO und Ameisensäure) und von Harnstoff (aus dem Gleichgewicht zwischen NH_3 , CO_2 und Harnstoff). Vff. haben daher für diese beiden Substanzen die spezifische Wärme im Temperaturbereich zwischen dem Kp. der fl. Luft und 25° gemessen und die aus den so erhaltenen Werten berechnete freie Energie mit den oben angeführten bekannten Werten verglichen. Die Messungen erfolgten nach dem Verf. von EUCKEN u. NEBNST und ergaben eine befriedigende Übereinstimmung mit den Gleichgewichtsdaten. Damit erhält der dritte Wärmesatz in seiner Anwendung auf organische Substanzen eine gute Stütze. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1533—42. Aug. [9/4.] 1920. Berkeley, Calif. Univ.)

BUGGE.

W. G. Palmer, *Die katalytische Wirksamkeit von Kupfer I.* Die technischen Anwendungen von Cu-Katalysen lassen eine genauere Aufklärung der Bedingungen für die katalytische Wirksamkeit dieses Metalles wünschenswert erscheinen. Vf. will die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von der Temp. feststellen. Doch spielt dabei die Art der Darst. des Katalysators eine große Rolle, die aufgeklärt werden muß, wenn man die Vorgänge reproduzierbar machen will. Als Rk.-Beispiel wird die katalytische B. von *Acetaldehyd* neben H_2 aus A. durch Cu gewählt. Die Benutzung eines Dampfes der aus einer siedenden Fl., entsteht, erleichtert das Experiment. Die katalytische Wirksamkeit des Cu nahm während der Vers. trotz aller Vorsichtsmaßregeln in bezug auf die Reinheit der verwandten Substanzen ab. Der Grund dieser Verschlechterung ist noch nicht klagestellt. Die Aktivität von frisch dargestelltem Cu war insofern konstant, als nach Oxydation und nochmaliger Reduktion die Aktivität den gleichen Wert wie das erste Mal besaß. Eine Stde. nach Beginn des Vers. konnte man auf zeitliche Unveränderlichkeit des Katalysators rechnen. Elektrolytisch, nicht aus dem Oxyd hergestelltes Cu erwies sich unter den verschiedensten Bedingungen als katalytisch unwirksam. Katalyse ließ sich nur mit Cu erzielen, das aus dem Oxyd durch Red. hergestellt war. Zur quantitativen Verfolgung des Vorganges wurde die H_2 -Entw. auf einem selbstregistrierenden Chronographen dargestellt. Der A. wurde durch einen Ni-Widerstandsdraht im Kochen gehalten, und sein Dampf strich über den Katalysator, um sich schließlich zu kondensieren. Der gebildete Aldehyd wurde aus dem A. durch fraktionierte Dest. gewonnen. Der H_2 wurde für sich aufgefangen. Zur Darst. des Katalysators wurde elektrolytisches Cu in HNO_3 gelöst, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Als Unterlage des Cu dienten Porzellanstäbe von genau bekannter Zus., die durch Rotglut katalytisch inaktiv gemacht waren. Das durch Glühen des Nitrats dargestellte CuO wurde in Formiat umgewandelt, zweimal umkristallisiert und die Porzellanstäbe in die Cu-Formiatlg. gebracht. Die Lsg. wurde in das Porzellan hineingepreßt, indem man zunächst den Druck über der Lsg. reduzierte, um ihn dann wieder einwirken zu lassen. Die Stäbe wurden bei 100° getrocknet und bei 300° geglüht. Sie waren dann mit einer gleichmäßigen schwarzen CuO Schicht bedeckt, die endlich durch H_2 reduziert wurde. Der A. war über CaO getrocknet und wurde über dem Cu zirkuliert, um etwaige Katalysengifte zu entfernen. Der Katalysator erreicht einen reproduzierbaren Endzustand. Nachdem klagestellt ist, daß nur das aus CuO durch Reduktion mit H_2 erhaltene Cu katalytisch aktiv ist, werden verschiedene Möglichkeiten zur Erklärung dieses Befundes diskutiert, insbesondere auch in bezug auf die Form der Kurven, die die anfängliche katalytische Wirksamkeit mit der Temp. verbinden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 13—26. 1/9. [31/5.] 1920; Cambridge St. Johns College.)

BYK.

B. Anorganische Chemie.

André Dubosc, *Die Hydrosulfite.* (Vgl. Rev. des produits chim. 23. 303; C. 1921 I. 272.) Im vorliegenden Teil wird die Besprechung der Anwendung der *Hydrosulfite* in der organischen Chemie als starker Reduktionsmittel beendet und mit der Erörterung der Herst. der Hydrosulfite begonnen. Sie beruht im wesentlichen auf der Red. von Disulfid mit Zn (Verff. von SCHÜTZENBERGER, BELTZER, GRIESHEIM und der normannischen Färbereien), mit Fe (Verf. von RENARD) u. Mg (Verf. von BILLY). Die beiden letzten Verff. haben ebensowenig wie das Mn-Verf. praktische Bedeutung gewonnen; bei allen diesen Verff. wird nur ein Teil des angewendeten Disulfits in Hydrosulfid verwandelt, der größere Teil findet sich als Zn- und Na-Sulfid wieder. Um diesen Nachteil zu vermeiden, behandeln BERNTHSEN

und BAZLEN diese Sulfite mit SO_2 , die sie wieder in Disulfite überführt (sog. saure Verf.). (Rev. des produits chim. 23. 501—2. 15/9. 1920.) RÖHLE.

L. E. DODD, Die Dampfdruckkurven des festen und flüssigen Selen in der Nähe des Schmelzpunktes. Mittels der KNEDDENschen Methode der „molekularen Strömung“ wurde im Temperaturbereich 160 – 215° die Sublimationskurve für hexagonale Selenkristalle und im Bereich 220 – 235° die Verdampfungskurve für β , glasartig-amorphes Se ermittelt. Die Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temp. lassen sich für Se bei den untersuchten Temp. unter der Annahme, daß der Dampf zweiatomig ist, durch die einfache Gleichung: $p = c_1 e^{-\frac{c_2}{T}}$ darstellen, worin T die absol. Temp. ist. Unter der Voraussetzung der Zweiatomigkeit des Dampfes machen die Versuchsergebnisse einen F von $217,4'$ wahrscheinlich. Sie ergeben ferner beim F . einen Druck von $12,68$ Bar ($0,00954$ mm) und für die p -u- T -Kurven beim F . Neigungswerte von $1,050$ Bar/Grad ($0,000767$ mm/Grad) für die Kristalle und $0,573$ Bar/Grad ($0,000431$ mm/Grad) für die Fl , also eine Differenz von $0,477$ Bar/Grad ($0,000358$ mm/Grad). Aus der ersten CLAPEYRONschen Gleichung für die latente Wärme wurden für die latente Wärme beim F . unter der Annahme der Dreiatomigkeit des Dampfes folgende drei Werte abgeleitet: $135,5$ cal./g (Verdampfung), $219,4$ cal./g (Sublimation), $83,9$ cal./g (Schmelzen). Da die DD . bei den Temp. der vorliegenden Unters. nicht bestimmt wurde, wurden die drei latenten Wärmen, der Druck beim F . und die Neigungswerte der p - und T -Kurven beim F . für 4 , 6 , 8 , 10 und 12 Atome pro Dampfml. berechnet. Die so erhaltenen Werte für die latente Wärme sind diesen Zahlen umgekehrt proportional. Die Versuchsergebnisse stehen zwar nicht im Gegensatz zu den Forderungen der KIRCHHOFFschen Gleichung über den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temp., aber sie liefern auch nicht den positiven Beweis dafür, daß diese Gleichung auf Se anwendbar ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1579–94. Aug. 1920. Iowa City, Iowa. State Univ.) BUGGE.

S. BARRATT, Der Ursprung der „Cyan“-Banden. Nach GEOTRIAN und RUNGE (Physikal. Ztschr. 19. 545; C. 1914. II. 10) sind die sogenannten Cyanbanden dem N_2 als solchem zuzuschreiben. Vf. kommt im Gegensatz dazu durch seine Vers. zu der Auffassung, daß die Mitwirkung von C erforderlich ist. Er ging dabei von einer speziellen Beobachtung am Kohlegas-Stickoxydspektrum aus, die die Möglichkeit nahe legte, ein dem letzteren Gase eigentümliches Spektrum zu entdecken. Wenn sich diese Vermutung auch nicht bestätigt hat, so ergab sich doch wenigstens ein Resultat in bezug auf den Ursprung der Cyanbanden. Es wurde das Spektrum von strömendem Stickoxyd studiert, das eine Capillarröhre durchfloß. Für die übrigen Flammenspektren wurde eine Lötrohrflamme benutzt. Es folgen Angaben über die Spektren einer Anzahl von Gasgemischen. Stickoxyd-Kohlegas: Komplexe Struktur der Flamme, die mindestens fünf verschiedene Zonen besitzt. Neue Banden im Gegensatz zu den Komponenten traten in der Flamme nicht auf. Der innere Kegel ergab am HILGERSchen Spektrographen eine Anzahl von SWANschen CH -, OH -, CN -, NH -, sowie Kohlenwasserstoffbanden. Stickoxyd H_2 -Flamme: In diesem Falle läßt sich mit genügenden Vorsichtsmaßregeln ein Spektrum ohne Cyanbanden erhalten. Die Cyanbanden erwiesen sich als ein feineres Kriterium für die Anwesenheit von C in Flammen als die übrigen C-Banden. Insbesondere tritt die Cyanbande 3883 noch bei außerordentlich geringen C-Mengen auf. CO -Stickoxyd: Die Flamme wurde als H_2 -freie untersucht. Sie ist ähnlich der des in Luft brennenden CO . Keine Andeutung von Cyan- oder Ammoniakbanden. Die Abwesenheit der letzteren zeigt, daß sie nicht ohne H_2 auftreten können. CO Salpetrigsäureanhydrid: identisch mit der Flamme $\text{CO-N}_2\text{O}$. CO-NH_3 : Gelbe NH_3 -Bande, schwache Cyanbande bei 3883. O_2 -C-Flamme: Es zeigen sich im Spektrum

Spuren von N-Verbb. Die Gesamtheit der Verss. zeigt, das sich Cyanbanden nur entwickeln, wenn C und N gleichzeitig in der Flamme sind. Vf. bespricht eingehend die Argumente von GROTRIAN und RUNGE für die Zurückführung der Cyanbanden auf N₂ allein und sucht, sie zu widerlegen. Das Cyanspektrum ist zugleich eine sehr feine Probe auf die Anwesenheit von N-Verbb., die als Gas in Kohlenwasserstoffflammen enthalten sind, da elementarer N₂ unter diesen Bedingungen das Cyanspektrum nicht hervorruft. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 40—49. 1/9. [5/6.] 1920.) BYK.

Lord Rayleigh, *Eine Neuuntersuchung des von Gasen zerstreuten Lichtes bezüglich seines Polarisationszustandes. II. Versuche mit Helium und Argon* (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 435; C. 1921. I. 352). He zerstreut so wenig Licht, entsprechend seinem geringen Refraktionsvermögen, daß auf besondere Reinheit Wert gelegt werden muß. Es wurde nach der Methode von DEWAR mit gekühlter Holzkohle gereinigt. Die Intensität des gesamten von He und Luft zerstreuten Lichtes wurde in der Weise verglichen, daß durch Einschaltung von Diaphragmen vor die Beleuchtungslinse die Intensität des zerstreuten Lichtes in beiden Fällen auf den gleichen Wert gebracht wurde. Doch konnte hier die Hg-Lampe wegen ihrer verhältnismäßig geringen Intensität nicht verwendet werden. Es wurde ein Kohlenbogen benutzt, der allerdings nicht sehr konstant brannte. Die Unregelmäßigkeiten wurden durch Häufung der Verss. eliminiert. Als Mittelwert wurde für das Verhältnis der Intensitäten von He zu Luft 0,0170 erhalten. Die Theorie ergibt unter Berücksichtigung der Brechungsexponenten 0,0144. Ein reeller Unterschied gegen die Theorie kann nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Es wurde das Verhältnis der Intensitäten senkrecht und parallel zum einfallenden Strahl bestimmt. Bei He ist von der letzteren Komponente nichts Deutliches wahrzunehmen; bei A hält sie sich unter 1/2%. Die Resultate sind von Bedeutung für die Beurteilung der Form der Moleküle. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 57—63. 1/9. [9/7.] 1920. South Kensington Imperial College of Science.) BYK.

F. W. Aston und Kikuchi, *Bewegliche Streifen in Neon und Helium*. Bei der Unters. von Ne-Lampen für stroboskopische Zwecke ergab sich bei der Analyse des Spektrums mit einem rotierenden Spiegel, daß es aus zwei scharf unterschiedenen Teilen besteht, nämlich aus einem außerordentlich kurz dauernden Blitz, auf welchen zeitlich ein Flammen- oder Bogenspektrum folgt. Das letztere besteht aus breiten Streifen, die sich von der Kathode zur Anode ziehen. He zeigt die gleichen Erscheinungen. Die Geschwindigkeit dieser beweglichen Streifen wurde in Ne zu 50000 m/sek., in He zu 100000 m/sek. gefunden. Da diese Geschwindigkeiten der Schallgeschwindigkeit in den Gasen nahe liegen, so hofften Vf. dadurch auf eine Aufklärung der Erscheinung. Hierin sahen sie sich indes enttäuscht. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Streifen von verschiedenen Umständen, so vom Druck und der Temp., von Einschaltung eines Kondensators. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 50—56. 1/9. [23/6.] 1920.) BYK.

Vincent B. Marquis, *Bestimmung des elektrolytischen Potentials und der Überspannung des Arsens*. Vf. ermittelte das Potential zwischen einer Lsg. von trockenem Arsentrichlorid in trockenem A. und einer Arsenelektrode. Der Ionisationsgrad des Salzes wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt und das elektrolytische Potential mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung berechnet. Um festzustellen, ob AsCl₃ durch trockenen absol. A. hydrolysiert wird, wurde zunächst die Leitfähigkeit einer Lsg. von AsCl₃ in A. in verschiedenen Zeiträumen bei 20° gemessen. Hierbei zeigte sich eine leichte Zunahme des Widerstandes, die durch die B. eines Additionsprod. von AsCl₃ mit A. erklärt werden kann. Die Messung der Leitfähigkeit verschiedener Lsgg. von AsCl₃ von abnehmender Konz. (nach KOHLRAUSCH) ergab für λ_{∞} , das molekulare Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, den Wert

155,6 \times 1/Ohm. Für ϵ_0 , das Elektrodenpotential des As in alkoh. Lsg, wurde der Wert + 0,138 Volt erhalten ($H = 0$, K negativ). Dieser Wert weist dem As in der elektromotorischen Reihe einen Platz zwischen H und Cu zu. — Die Überspannung von H an As wurde durch Messung der Polarisation einer Zelle gemessen, die aus einer Pt-Anode, einer As-Kathode und einen n. H_2SO_4 -Elektrolyten bestand. Diese Elektroden wurden einer allmählich wachsenden EK. unterworfen, bis gerade Strom durch die Zelle zu gehen begann. Die hierdurch verursachte Polarisation der Zelle wurde gemessen, und mittels einer Kalomel-Hilfselektrode die Anoden- und Kathodenpolarisationen, bezw. Überspannungen gesondert bestimmt. Die Messungen wurden mit offenem und geschlossenem Stromkreis ausgeführt; im ersteren Falle betrug die Überspannung 0,379 Volt, im zweiten Falle 0,478 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1569—73. August. [18/5] 1920. Urbana, Ill. Univ.)

BUGGE.

L. Silberstein, *Die Theorie der asphärischen Kerne in Anwendung auf die Balmersche Serie des Wasserstoffs*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 39. 46; C. 1920. I. 663.) Vf. wendet die früher entwickelte Theorie der asphärischen Kerne auf die BALMERSche Serie des Wasserstoffs an. Wenn auch die Formeln eigentlich für kompliziertere H- und ähnliche Atome bestimmt sind, so lohnt eine Anwendung im Falle der BALMERSchen Serie doch, weil sich namentlich bzgl. der 6 ersten Glieder Abweichungen von der einfachen BALMERSchen Formel ergeben haben. Der Kern wird als axialsymmetrisch angenommen, und seine Abweichung von der Kugelgestalt aus dem Experiment zu bestimmen gesucht. Zur Prüfung der Theorie am BALMERSchen Spektrum kann bisher nur gesagt werden, daß die aus ihr folgende Feinstruktur nicht in Widerspruch zu den Beobachtungen an H_α ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 1—12. 1/9. [16/4.] 1920.)

BYK.

E. D. Eastman, *Leitfähigkeit und Frequenz*. Die *Leitfähigkeits-Frequenzkurve* zeigt für *Elektrolytlsgg.* im allgemeinen folgendes Bild: zunächst, mit zunehmender Frequenz, von der Frequenz Null an allmähliches Ansteigen, dann Abfall und asymptotische Annäherung an die Leitfähigkeit Null bei der Frequenz Unendlich. Vf. versucht, den experimentellen Nachweis zu führen, daß die Leitfähigkeit von Elektrolytlsgg. bei der Frequenz Null kleiner ist als bei jeder anderen Frequenz in dem Bereich unmittelbar nach Null. Zu diesem Zweck wurde zunächst mittels Potentiometers die Leitfähigkeit von n. KCl-Lsg. und von höchstleitender H_2SO_4 bei Anwendung von Gleichstrom gemessen und mit bekannten Wechselstromwerten verglichen. Ferner wurden mittels eines modifizierten Brückenverf. an n. KCl-Lsg. und 10-n. LiCl-Lsg. Wechselstrom- und Gleichstromleitfähigkeiten direkt miteinander verglichen. Es ergab sich, daß der Unterschied zwischen Leitfähigkeitswerten bei Anwendung von Gleichstrom und solchen bei Wechselstrom von 1000 Zyklen nicht mehr als 0,02—0,03% beträgt; er ist aber von einer Größenordnung in der zu erwartenden Richtung. — Die von KOHLRAUSCH gegebenen Werte für die Leitfähigkeit von n. *Kaliumchloridlsgg.* (bei 25°) konnten bestätigt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1648—55. August. [10/5.] 1920. Berkeley, Calif. Univ.)

BUGGE.

Frederick H. Getman, *Die Aktivitäten der Ionen in wässrigen Lösungen einiger „starker“ Elektrolyte*. Die Unterss. des Vfs. bewegten sich in gleicher Richtung wie die von NOYES u. MAC INNES (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 239; C. 1920. III. 3) und bestätigten deren Versuchsergebnisse. Drei typische einwertige Elektrolyte — *Chlorwasserstoff, Natriumchlorid und Kaliumchlorid* — wurden in verd. und konz. Lsgg. untersucht, wobei Zellen vom Typus:



benutzt wurden. Alle Messungen wurden bei 25° ausgeführt. In allen Fällen ergab sich, daß die Abnahme des Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Konz. beträchtlicher ist als die entsprechende Abnahme des Verhältnisses der Leitfähigkeit zur

Viscosität. Die Unterschiede zwischen den Aktivitätskoeffizienten von KCl und NaCl sind bei denselben Konz. sehr gering, während die entsprechenden Werte der Aktivitätskoeffizienten des HCl sich merklich von denen der beiden Salze unterscheiden. Die Kurve der Aktivitätskoeffizienten der HCl geht in der Nähe der Konz. 0,5 Mol. durch ein ausgesprochenes Minimum und steigt dann mit der Konz. sehr rasch an. Diese Ergebnisse rechtfertigen den Schluß, daß das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Viscosität kein zuverlässiges Maß für die Aktivität der Ionen „starker“ Elektrolyte darstellt. Ferner beweist das deutliche Wachsen des Aktivitätskoeffizienten der HCl jenseits der Konz. 0,5 Mol. eindeutig, daß diese Größe dem Ionisationsgrad nicht proportional sein kann. — Die Unters. verschiedener Forscher haben ergeben, daß die Kurven der Aktivitätskoeffizienten von KOH und LiCl bei der gleichen Konz. ein Minimum aufweisen, wie die mit HCl beobachteten. Ein ähnliches Minimum zeigt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von HCl, LiCl- und KOH-Lsgg. in der Nähe der konz. 0,2 Mol., während bei der Gefrierpunktserniedrigung von NaCl und KCl ein derartiges Minimum nicht vorkommt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1556–64. Aug. [3/5.] 1920. Stamford, Conn.)

BUGGE.

Albert Klauber und Julius Mell von Mellenheim, *Über die Existenz eines gasförmigen Hydrides von Thorium*. Zur Darst. des Thoriumwasserstoffs stellten Vff. $ThMg_2$ durch Erhitzen von ThO_2 und Mg im H_2 Strom dar. Zur Entw. des Thoriumhydrids bedienten sich Vff. der von PANETH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2020; C. 1920. I. 280) verbesserten App. von STOCK und DOHT. Zur B. des Hydrids ist die Temp. zwischen 15–20° günstig. In einer Tabelle sind die Farben der verschiedenen aus Metallwasserstoffen erhaltenen Spiegel zusammengestellt; die Rkk. zur Identifizierung des Th-Spiegels werden erörtert. Ein günstiges Verf. zur Gewinnung von Th-Spiegeln beruht auf der Kondensation u. Wiederverflüchtigung des Thoriumwasserstoffs mit fl. Luft. Der fl. Thorwasserstoff ist sehr unbeständig. Vorvers. über die Radioaktivität des Thorwasserstoffs ergaben nur geringe, wahrscheinlich von α -Strahlen herrührende Ionisation im Emanationsraum des Elektrometers. Thorwasserstoff ist mit dem durch Rechnung ermittelten Wert $D = 236,15$ das schwerste unter normalen Bedingungen gebildete Gas. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 306–16. 27/10. [7/8.] 1920. Prag Smichow. Wissensch. Lab.) JÜNG.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Über die Eigenschaften des Protaktiniums*. II. Mitteilung: *Seine Lebensdauer und sein Gehalt in Uranmineralien*. (I. Mitt.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1812; C. 1919. III. 1041.) Von den auf radioaktivem Wege entdeckten neuen Elementen ist das Protaktinium neben dem Ba das einzige, dessen Herstellbarkeit in etwas größeren Gewichtsmengen erwartet werden kann. Bei der Abschätzung der Mengen sind einerseits der Prozentsatz an Ur-Atomen, die sich in die Aktiniumreihe umwandeln, andererseits die Lebensdauer des Protaktiniums in Betracht zu ziehen. Das Abzweignungsverhältnis haben Vff. bereits früher bestimmt. Die Lebensdauer konnte bisher nur sehr roh geschätzt werden. Ein Weg für ihre genauere Best. bot sich in der Aktivitätsbest. des Protaktiniums in Uransalzen definierten Alters. Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode ist, daß man die geringen Protaktiniummengen, um die es sich dabei handelt, aus dem Uransalz wirklich abscheiden kann. Außerdem muß das im Uransalz enthaltene Protaktinium auch wirklich durch Nachbildung entstanden und nicht etwa bei der Herstellung des Ur aus dem Mineral als Verunreinigung mitgeschleppt worden sein. Zur Aufklärung des ersten Punktes wurden protaktiniumfreie Lsgg. mit genau dosierten Mengen Protaktinium versetzt u. dann diese wieder abgeschieden und gemessen. Aus einer protaktiniumhaltigen Uranlsg., nach Zugabe von Tantal säure, läßt sich durch Abscheidung der letzteren bei einmaliger Wiederholung des Prozesses das Protaktinium zu etwa 80% wiedergewinnen. Vff. haben daher bei

ihren definitiven Verss. mit einem Verlust von 20% gerechnet. Zur Prüfung, wie weit frisch hergestellte reine Uransalze als frei von Protaktinium betrachtet werden dürfen, wurden 200 g neues, chemisch reines Urannitrat nach Zugabe von 12 mg Tantalsäure auf Protaktinium verarbeitet. Die Aktivität des erhaltenen Präparates war äußerst gering. Wenn sich daraus auch nicht unbedingt schließen läßt, daß ältere ursprünglich protaktiniumfrei gewesen sein müssen, so macht doch die gute Übereinstimmung der Resultate an alten und neuen Uranpräparaten wahrscheinlich, daß auch die älteren Präparate ursprünglich keine in Betracht kommenden Mengen von Protaktinium enthalten haben dürften. An Präparaten von bekanntem Alter standen zur Verfügung: Nitrat 20 Jahre alt, Nitrat mindestens 52 Jahre, Urangelb und Uranum aceticum etwa 60 Jahre alt. Die Aufarbeitung der Präparate geschah ähnlich wie beschrieben. Nur wurden die erhaltenen Protaktiniumfällungen zwecks Entfernung von Spuren mitgerissener fremder Aktivitäten umgearbeitet. Aus der erhaltenen Aktivität des Protaktiniums läßt sich die Halbwertszeit zu 12300 Jahren berechnen. Dieser Wert stellt nach der Art der Berechnung eine untere Grenze dar. Danach sind die Protaktiniumaktivitäten, die sich in den ältesten zur Verfügung stehenden Uransalzen angesammelt haben können, außerordentlich gering; denn nach 12000 Jahren beträgt die Aktivität des in dem Uransalz entstehenden Protaktiniums erst 0,75% der Uran- α -Aktivität. Deshalb mußte mit Vorsicht jede Infektion vermieden werden, was nur durch Verwendung von neuen Gläsern und App. erreicht werden konnte. Außerdem war es nötig, große Uranmengen zu verarbeiten, um überhaupt meßbare Aktivitäten zu erhalten und trotzdem nur geringe Tantalsäuremengen zuzugeben, um die spurenweise Protaktiniumaktivität nicht noch mehr zu verdünnen. Aus der Lebensdauer und dem Abzweignungsverhältnis läßt sich die Gewichtsmenge bestimmen, in der das Element in den Uranmineralien vorkommt. Eine Tonne Uran eines beliebigen Uranminerals enthält 72 mg Protaktinium; die entsprechende Ra-Menge ist 330 mg. Diese Protaktiniummenge ist an sich nicht groß, aber immerhin beträchtlich größer als die Gewichtsmenge aller anderen Radioelemente, von Ra abgesehen, die im periodischen System eine eigene Stelle einnehmen. Um den Gehalt an Protaktinium in den Rückrückständen der Radiumverarbeitung zu bestimmen, haben Vf. den Protaktiniumgehalt bekannter Mengen Pechblende mit dem Gehalt der Rückrückstände verglichen. In 200 kg Rückrückständen, die von der Wiener Akademie zur Verfügung gestellt waren, ergaben sich 20,8 mg Protaktinium. Vf. wollen diese Mengen im Fabrikationsbetrieb isolieren lassen u. hoffen, dann eine direkte At.-Gewichtsbest. des Elementes ausführen zu können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 69—77. 15/1. 1921. [11/10. 1920.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

BYK.

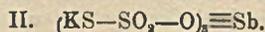
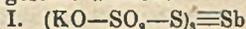
Theodore W. Richards und Norris F. Hall, *Der Schmelzpunkt und das thermoelektrische Verhalten von Bleisotopen*. Verss. mit reinem gewöhnlichen Blei und Blei radioaktiver australischer Herkunft ergaben, daß die FF. beider Pb-Sorten, deren At.-Gew. um 0,8 differierte, wenn überhaupt sich um höchstens 0,05° unterschieden. Man kann daraus folgern, daß die verschiedenen Pb-Sorten nicht nur nahezu denselben F. haben, sondern auch — da das hauptsächlich aus dem reineren Isotopen bestehende Pb zweifellos gewöhnliches Pb enthielt — sich ohne Beeinflussung des F. miteinander mischen oder ineinander lösen. Auch im thermoelektrischen Verhalten ließ sich kein Unterschied zwischen beiden Isotopen feststellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1550—56. August. [17/4.] 1920. Cambridge, Mass. HARVARD Univ.)

BUGGE.

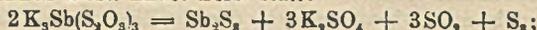
J. N. Brönsted and G. Hevesy, *Die Trennung des Isotopen des Quecksilbers*. Vf. melden eine teilweise Trennung der Hg-Isotopen durch Verdampfung bei niedrigem Druck und Kondensierung der verdampften Atome auf einer gekühlten Fläche; sie erwarten eine teilweise Isotopentrennung, da der Verdampfungsanteil

von Isotopen der Quadratwurzel aus dem At.-Gew. umgekehrt proportional ist, während praktisch ein jedes die fl. Oberfläche verlassende Atom auf der stark gekühlten Fläche kondensiert wird. Im App. waren 40 ccm Hg vorhanden; zuerst wurde etwa $\frac{1}{7}$ von Hg verdampft, und die D. des Kondensats nach der Pyknometermethode bestimmt; darauf wurden etwa $\frac{3}{4}$ des verbliebenen Hg verdampft, und die D. des Unverdampften bestimmt. Die D. des unverdampften Hg als Einheit gesetzt, wurde erhalten für die D. des kondensierten Anteils 0,999980 u. für die des nachgebliebenen Anteils 1,000031. Nach dieser Trennung wurde ein jeder Anteil mehrere Male auf gewöhnliche Art umdestilliert. Die Dichtebest. ergab (innerhalb 0,000001) den ursprünglichen Wert. (Nature 106. 144. 1920.) SWINNE.*

Julius von Szilágyi †, *Über einige Antimonalkalthiosulfate. Natriumstibiothiosulfat*, $\text{Na}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, B. durch Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in wss. Lsg. zur Lsg. von Sb_2O_3 in konz. HCl; wurde wegen Zersetzlichkeit nur in Lsg. erhalten. Beim Verdünnen der Lsg. entsteht nur geringe Trübung. Die Existenz des Bi-, K- und Rb-Salzes unterstützen die Annahme der Verb. — *Kaliumstibiothiosulfat*, B. durch Zugabe einer Lsg. von Sb_2O_3 in HCl zu einer Lsg. von KCl und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in W., lange Nadeln oder Pulver aus mkr. Nadeln, ll. in W. mit geringer Trübung, kl. in NH_4Cl -Lsg. [die geringe Hydrolyse deutet auf das $\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ -Anion], zers. sich in wss. Lsg. nach der Gleichung: $2\text{K}_2(\text{Sb}_2\text{O}_3)_2 = \text{Sb}_2\text{OS}_2 + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{SO}_2$. Direkte Titrierung des Thiosulfats gab bei der Analyse keine brauchbaren Resultate, dagegen nach der Abscheidung des Sb mit NH_4OH . Die Verb. kann durch folgende Strukturformeln dargestellt werden:

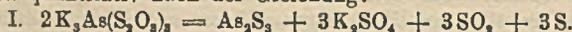


Bei der trockenen Dest. findet Zers. statt:



somit entspricht das Salz der Strukturformel I. — *Rubidiumstibiothiosulfat*, B. und Eigenschaften analog dem K-Salz; l. in W. mit schwach saurer Rk., wl. in 50%ig. A. — *Stibiothiosulfate der Erdalkalien und zweiwertigen schweren Metalle*, $\text{M}_2[\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2$, B. durch Zugabe z. B. von BaCl_2 in wss. Lsg. zu einer Mischung von Sb_2O_3 in HCl u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in W. Es wurde nur ein sich leicht zers. Nd. erhalten, der offenbar mit $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verunreinigt war. Ndd. mit CuCl_2 und HgCl_2 wurden als $\text{CuS}_2 + \text{CuS}$, bzw. HgS_2O_8 erkannt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 69—74. 6/10. [6/5.] 1920. Kolozsvár, Staatl. chem. Unters.-Anstalt.) JUNG.

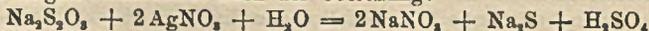
Julius von Szilágyi †, *Die Eigenschaften des Kaliumarsenothiosulfats. Beiträge zur Kenntnis der Strukturformel der Trithionsäure. Kaliumarsenothiosulfat*, $\text{K}_2\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, B. aus AsCl_3 , KCl und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in wss. Lsg., amorph, ll. in W., schwerer l. in 50%ig. A., unl. in Ä. und Chlf., D.¹⁹ 2,292. Zers. sich bei der trockenen Dest. quantitativ nach der Gleichung:



In wss. Lsg. zers. sich die Verb. nach der Gleichung:

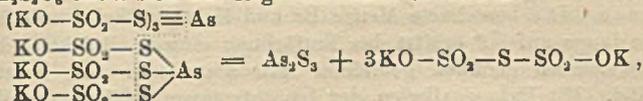


Die *Trithionsäure* läßt sich mittels ihres Verb. gegen AgNO_3 titrimetrisch nachweisen; es reagiert Thiosulfat nach der Gleichung:

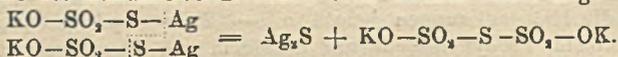


unter B. von 2 Äquivalenten H_2SO_4 auf 2 Äquivalente AgNO_3 , Trithionsäure nach der Gleichung: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KNO}_3 + \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ unter B. von 4 Äquivalenten H_2SO_4 auf 2 Äquivalente AgNO_3 . Es ist anzunehmen, daß beim Erhitzen der festen Substanz in erster Phase Trithionat nach der Gleichung II. entsteht, das sich bei höherer Temp. weiter zers. Rb zeigt keine Neigung zur B. von komplexem Arsenothiosulfat; ebenso muß die Existenz einer Na-Verb. verneint werden. — Aus einer Zusammenstellung der komplexen Thiosulfate des Bi^{III} , Sb^{III} und As^{III} (vgl. HAUSER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 35. 1; C. 1903. I. 1294 und

SZILÁGYI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 69; vorst. Ref.) in einer Tabelle folgert Vf.: 1. Die Existenz u. Eigenschaften solcher Verbb. werden in erster Linie durch den Charakter des dreiwertigen Metalloids beeinflußt. Die Abweichung ist größer bei denjenigen Verbb., die der Reihe nach Bi, Sb, As und dasselbe Metall enthalten, als bei den analogen Na, K, Rb, Cs, Ba u. dasselbe Metalloid enthaltenden. — 2. Mit dem Abnehmen des At.-Gew. des Metalloids wird ein Rückgang der Anzahl solcher Verbb. konstatiert; die dargestellt werden konnten, sind weniger haltbar und besser l. in starkem A. — Bzgl. der Löslichkeit ist die Reihenfolge: K-, Rb-, Cs-, Ba-, Na-Salz wahrscheinlich. — Die Zers. des Kaliumarsenothiosulfats in As_2S_3 und $K_2S_2O_8$ kann sich nur folgendermaßen vollziehen:



ebenso wie die des Kaliumsilberthiosulfats beim Kochen seiner Lsg:



Daher muß für die Trithionsäure die „Persulfidformel“ angenommen werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 75–84. 6/10. [6/5.] 1920. Kolozsvár, Staatl. chem. Unters.-Anstalt.) JUNG.

G. Tammann, Über die Lichtwirkung auf schwer lösliche Oxyde in den Lösungen von Silbersalzen. Ausgeglühtes ZnO in einer $AgNO_3$ - oder Ag_2SO_4 -Lsg. färbt sich im Sonnenlicht tiefschwarz durch Ausscheidung von Ag_2O . Ähnlich verhält sich PbO , weniger deutlich ist die Lichtwrkg. bei Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 u. gelbem HgO in einer Lsg. enthaltend 0,05 Mol. $AgNO_3$. Nimmt man an der Oberfläche der Lsg. einen Ionenaustausch an, so würde die Lichtwrkg. darin bestehen, daß Ag_2O sich zu Kryställchen sammelt, der Ersatz der Zn -Ionen durch je 2 Ag -Ionen von neuem eintritt, und die Ag -Ionen dadurch als Ag_2O gefällt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 151–52. 11/11. [29/9.] 1920. Göttingen, Inst. f. physik. Chem.) JUNG.

J. A. M. van Liempt, Der Verlauf der Dampfdruck- und Sublimationslinien bei einigen wichtigen Metallen. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 280; C. 1920. III. 575.) Es wurden berechnet die Formeln der

	Dampfdrucklinien	und	Sublimationslinien
für Wolfram	$\pi = -45780 \tau + 8,97$		
„ Platin	$\pi = -26210 \tau + 6,43$		
„ Molybdän	$\pi = -37040 \tau + 9,67$		
„ Kupfer			$\pi = -24180 \tau + 9,64$
„ Zinn	$\pi = -18680 \tau + 7,50$		$\pi = -19050 \tau + 8,22$
„ Blei	$\pi = -9521 \tau + 5,05$		$\pi = -10030 \tau + 5,54$
„ Zink	$\pi = -6864 \tau + 5,70$		$\pi = -7266 \tau + 6,28$
„ Silber	$\pi = -13150 \tau + 5,93$		$\pi = -13660 \tau + 6,33$
„ Wismut	$\pi = -9786 \tau + 5,50$		$\pi = -10360 \tau + 6,54$
„ Cadmium	$\pi = -5977 \tau + 5,65$		$\pi = -6313 \tau + 6,21$
„ Antimon	$\pi = -9888 \tau + 6,20$		
„ Gold	$\pi = -20760 \tau + 7,20$		

Wegen der Umwandlung von β -Zinn in γ -Zinn bei 161° und α -Zinn in β -Zinn bei 18° gilt die obenstehende Gleichung für die Sublimationslinie nur im Bereich von 161 – 232° , ihr Verlauf in den anderen Gebieten läßt sich aus den Umwandlungswärmen der allotropen Modifikationen berechnen. — Aus einer tabellarischen Zusammenstellung der einzelnen Werte ergibt es sich, daß Dampfdruck- u. Subli-

mationslinien dieser Metalle beinahe die Verlängerung voneinander bilden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 105—16. 11/11. [26/7.] 1920. Eindhoven, Holland.) JUNG.

D. Organische Chemie.

A. Kronstein, *Beitrag zur Kenntnis der Halogensubstitutionsreaktion*. Die Tatsache, daß bei Halogenierungen bei Ggw. von Fe an ein C-Atom nur immer ein Halogenatom tritt, erklärt Vf. folgendermaßen: Aus Fe und Halogen bildet sich Halogeneisen, das imstande ist, aus Halogenalkylen Halogenwasserstoff abzuspalten, wenn der benachbarte C halogenfrei ist. Enthält das benachbarte C-Atom jedoch Halogen, so schützt das Brom Eisen vor weiterer Substitution.

Versuche. Die berechnete Menge Br und Halogenalkyl wurde in Ggw. von Fe-Draht so lange auf 80° erhitzt, bis Entfärbung eintrat. Bei überschüssigem Br wurden die Bomben geöffnet, gebildeter HBr abgelassen, neu geschlossen und weiter erhitzt. Mit Halogenalkylen der Isopentangruppe führte der Vers. bei 80° zu Prodd., die zwei Br-Atome an einem C-Atom enthielten; bei Temp. nicht über 5° verliefen die Halogenierungen jedoch n. — *Tribromhydrin*, $C_5H_8Br_3$. B. aus Trimethylenbromid, Propylenbromid und primärem sekundärem Propylbromid. Kp. 218—222°. Das Destillat erstarrt in der Kältemischung zu schönen Kristallen. — *Tetrabrom-n-butan*, $C_4H_8Br_4$. Aus ps-Butylenbromid (ein Gemisch von $CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ u. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \cdot CH_2Br$) entstand ein Gemisch von isomeren Tetrabrombutanen; durch Erhitzen mit Br in das n-Butan umgelagert. Aus Lg. schöne weiße Blätter, F. 118°. — Wendet man von vornherein bei der Bromierung einen Überschuß von Br an, so erhält man ein festes Prod., das durch Lg. in zwei stereoisomere Tetrabrombutane (F. 118° und F. 39°) getrennt werden konnte. — *Isobutylentetrabromid*, $C_4H_8Br_4$. Aus Isobutylbromid. Farbloses, schweres Öl, Kp. 169—171°. — *Trimethyläthylenbromid*, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_3 = C_6H_{10}Br_2$. Aus tertiärem Amylchlorid mit oder ohne Fe bei gewöhnlicher Temp. Kp.₁₅ 63 bis 64°. — *Tribromisopentan*, $C_5H_8Br_3$. a) Aus Trimethylenäthylenbromid bei 80°. Das Öl vom Kp.₁₇ 119—120° war $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$. Der als Nebenprod. auftretende feste Körper zeigt die Eigenschaften des s. $(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Die Kristalle (aus A. umkristallisiert) verflüchtigten sich bei gewöhnlicher Temp. vollständig. b) Aus Trimethylenäthylenbromid bildet sich bei 0—5° fast ausschließlich das s. Tribromisopentan. 100 g Bromid im Laufe von 48 Stdn. bromiert. Bei der Dest. mit Wasserdampf blieb eine kleine Menge von festem *Pentabromisopentan*, F. 115°, zurück. — *Pentabromisopentan*, $(CH_2Br)_2 \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br = C_5H_7Br_5$. Aus s. Tribromisopentan mit 2 Mol. Br. Aus A. meßbare Kristalle des monoklinen Systems, F. 115°. — *Hexa- und Heptabromisopentan*. Aus Pentabromisopentan mit 1 bzw. 2 Mol. Br bei 80°. — $(CH_2Br)_2 \cdot CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br = C_5H_6Br_6$. Aus A. gelblichweiße Kristalle, F. 90°. — $(CH_2Br)_2 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2 = C_5H_5Br_7$. Die Rk. ist erst nach 24 Stdn. beendet. Aus Nitrobenzol oder Bzl. schwach gelb gefärbte Kristalle, F. 174°. — *Tetrabromisopentan*, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$. Aus primärem Isoamylchlorid und 1 Mol. Br in Ggw. von Fe bei 80°. Harzbildung wird vermieden, wenn die Bromierung statt im geschlossenen Rohr am Rückflußkühler vorgenommen, und das Br tropfenweise zugegeben wird. Durch Wasserdampf wird unverändertes Amylchlorid ($\frac{3}{4}$ des Ausgangsmaterials) abdestilliert. Schwach gelbliches Öl, Kp.₁₃ 148—150°. — Aus primärem Isoamylchlorid und 3 Mol. Br bei 0—5° in Ggw. von Fe entsteht n-Pentabromisopentan (s. o.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1—16. 15/1. [8/10.] 1920. Karlsruhe, Lab. d. Elektra-Lackwerke.)

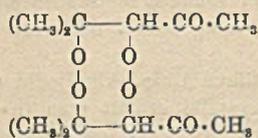
SONN.

G. E. Gibson, G. S. Parks und W. M. Latimer, *Entropieänderungen bei niedrigen Temperaturen*. — II. *Äthyl- und Propylalkohol und ihr gleichmolares Gemisch*. (Vgl. I: Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1533; C. 1921. I. 391.) *Äthyl-*

alkohol geht bei raschem Abkühlen ebenso wie *Propylalkohol*, in eine glasige feste Modifikation über, während er bei langsamem Abkühlen vollkommen kristallisiert. Vf. ermittelten die spezifische Wärme von reinem C_2H_5OH , C_3H_7OH und einem äquimolalen Gemisch beider in fl. und glasartiger Form bei Temp. zwischen Zimmertemp. und Kp. der fl. Luft, um hieraus die Entropieänderungen zu berechnen. Ferner wurde die Schmelzwärme und die spezifische Wärme des kristallinen festen C_2H_5OH bestimmt und aus diesen Daten die Entropieänderung für den Übergang aus dem kristallinen in den glasartigen Zustand berechnet. Die Versuchsergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die Entropie des äquimolalen Gemisches von Äthyl- und Propylalkohol beim absoluten Nullpunkt nicht gleich Null ist, sondern größer. Unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit des dritten Wärmesatzes auf den Vorgang C_2H_5OH (unterkühlt) \rightarrow C_2H_5OH (kristallin) berechneten Vf. auf zwei verschiedenen Wegen die Entropie bei $156,2^\circ$ absol. Der sich hierbei ergebende Unterschied pro g-Atom beträgt 0,12 cal. pro Grad oder 20 cal. bei $156,2^\circ$ absol. Mit Hilfe des dritten Wärmesatzes konnte schließlich die freie Bildungsenergie $F_{156,2^\circ}$ absol. (bei 25°) zu -43000 cal. berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1542—50. August. [9/4.] 1920. Berkeley, Calif. Univ.) BUGGE.

J.-B. Senderens, *Katalytische Dehydratation des Gärungsamylalkohols*. (Vgl. IPATJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 577; C. 1903. II. 1235; SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 498; C. 1912. I. 1887.) Leitet man Gärungsamylalkohol mit einer Geschwindigkeit von 50—55 ccm pro Stde. bei $340-350^\circ$ über Aluminiumsilicat, so erhält man nach 32 Stdn. 1 l Amylen, das nach den Ergebnissen der fraktionierten Dest. ca. 70 Vol.-% Trimethyläthylen, 18 Vol.-% Methyläthyläthylen und 2,5 Vol.-% Isopropyläthylen enthält. Bei fortgesetzter Dehydratation vermindert sich die Aktivität des Katalysators. Gleichzeitig nimmt auf Kosten des Trimethyläthylens die Menge des Methyläthyläthylens u. Isopropyläthylens stark zu; jedoch beträgt die Summe der beiden ersten immer noch 75 Vol.-% des gesamten Amylens, während WISCHNEGRADSKI (C. r. d. l'Acad. des sciences 86. 973; LIEBIGS Ann. 190. 346) bei der Wasserabspaltung mit $ZnCl_2$ nur 50% in H_2SO_4 l. KW-stoffe erhielt. Die angenommene Zus. der obigen Fraktionen wird durch ihr Verh. gegen verd. H_2SO_4 , in der Isopropyläthylen unl. ist, bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 916—19. 8/11.* 1920.) RICHTER.

Pastureau und Ch. Launay, *Über das Ketoglykol, das sich vom Mesityloxyd ableitet*. Die von WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2265) aus Mesityloxyd und 10%ig. H_2O_2 erhaltene, von ihm als $[(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3)]_2$



aufgefaßte Verb. vom F. 123° ist als Peroxyd von nebensteh. Formel zu formulieren u. wird am besten mit 3%ig. H_2O_2 in Ggw. von H_2SO_4 erhalten, wobei gleichzeitig das Ketoglykol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (HARRIES und PAPPUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2979; C. 1901. II. 976) entsteht. Mol.-Gew. in Bzl. gefunden: 241—242. Unl. in W., sonst ll. Reduziert alkal. Kupferlag. nicht. Addiert weder Br noch J in Ggw. von $HgCl_2$. Scheidet aus saurer KJ-Lsg. J aus. Zerfällt beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 in O_2 und das Ketoglykol von HARRIES und PAPPUS, das durch sein Verh. gegen alkal. Cu Lag. charakterisiert ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 593—97. Nov. [11/8.] 1919. Val-de-Grâce, Chem. Lab.) RICHTER.

Alph. Mailhe und M. L. Bellegarde, *Direkte Überführung von Salpetrigsäureestern und Nitroderivaten in Nitrile auf katalytischem Wege*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 588—93. Nov. [13/8.] 1919. — C. 1920. III. 184.) RICHTER.

E. A. Lück, *Über die katalytische Wirkung des Hydroperoxyds auf gelbes und rotes Blutlaugensalz*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 34. 87; C. 1919. I. 611.) Nach weiteren

Unterss. ist die Verb. $H_3Fe_2(CN)_{12}$ als Ferri-, die Verb. $H_6Fe_2(CN)_{12}$ als Ferroverb. anzusehen und dementsprechend als *Octaferri-*, bezw. *Hexaferrocyanwasserstoff* zu bezeichnen. Die früher angegebene Konstitutionsformel des Hexaferrocyanwasserstoffs wird danach berichtigt. Salze der Octoferrocyanwasserstoffsäure: $K_6Fe_2(CN)_{12}$, grüne Krystalle, ll., $Ca_4Fe_2(CN)_{12}$, bläulichgrünes Pulver, wl., $Cu_4Fe_2(CN)_{12}$, rotbraunes Pulver, wl., $Pt_2Fe_2(CN)_{12}$, blaugrüne Krystalle, l., $Hg_4Fe_2(CN)_{12}$, gelbes Pulver, wl., $(UO_2)_4Fe_2(CN)_{12}$, dunkelrotbraunes Pulver, wl., $Ag_8Fe_2(CN)_{12}$, hellrotes Pulver, unl., *Eisensalze*, hellblaue bis blauviolette Pulver, unl. — Salze der Hexaferrocyanwasserstoffsäure: $K_6Fe_2(CN)_{12}$, schwarzbraune Krystalle, ll., $Ca_2Fe_2(CN)_{12}$, hellgrünes Pulver, wl., $Cu_3Fe_2(CN)_{12}$, schmutziggrünes Pulver, unl., $Pt_3Fe_2(CN)_{12}$, dunkelbraune Krystalle, l., $Hg_3Fe_2(CN)_{12}$, braune Krystalle, l., $(UO_2)_3Fe_2(CN)_{12}$, rotbraune Krystalle, l., $Ag_6Fe_2(CN)_{12}$, schokoladebraunes Pulver, unl., *Eisensalze*, dunkelgrüne bis dunkelblaue Pulver, unl. [Apoth.-Ztg. 36. 18 bis 19. 14/1. Lab. J. G. BRAUMÜLLER & SOHN.] MANZ.

W. Herz, *Kritische Daten und Valenz bei organischen Verbindungen*. Von dem für $\frac{T_k}{p_k \cdot z} = 0,44$ gefundenen Mittelwert (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 52; C. 1920. III. 439) zeigen viele aliphatische Verbb. abweichend etwas höher, u. aromatische Verbb. etwas niedrigere Zahlen, wenn man die C-Atome bei allen Verbb. vierwertig berechnet. Diese Abweichung steht im Einklang mit der Theorie, die in aromatische Verbb. für C 3 Hauptwertigkeiten annimmt. Berechnet man für Bzl. unter Annahme von 3 Valenzen für alle C-Atome und unter Vernachlässigung der Nebenvalenzen $\frac{T_k}{p_k \cdot z}$, so erhält man die gleichen höheren Werte wie für aliphatische Verbb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 153–56. 11/11. [17/9.] 1920. Breslau, Physik.-chem. Abt. Univ.) JUNG.

Thomas Vipond Barker und Mary Winearls Porter, *Die Wirkung der Asymmetrie. Eine Untersuchung über Krystallstruktur*. Vff. untersuchen, ob eine bestimmte Ähnlichkeit in der Krystallform bei nahe verwandten organischen Verbb. vorhanden ist. In Verbb. vom Typus $R_4 \cdot N \cdot HgJ_2$ wurde kein bestimmter Fall von Isomorphismus angetroffen; selbst der einfache Ersatz von CH_3 durch C_2H_5 hat eine Änderung der Krystallform u. -struktur zur Folge. Bei *Phenylalkylammoniumverbb.*, $[(C_6H_5)_3R_3 \cdot N \cdot HgJ_2]$ und *Phenylbenzylalkylammoniumverbb.*, $[R_2(C_6H_5)CH_2 \cdot (C_6H_5)_2NHgJ_2]$, wurden Fälle von Isomorphie beobachtet. $(C_6H_5)_3(C_6H_5)CH_2(C_6H_5)N \cdot HgJ_2$ ist eine racemische Verb.; diese racemischen Krystalle sind isomorph mit der entsprechenden Diäthylverb., obgleich letztere keine a., sondern identische Moleküle enthalten. — Die krystallographischen Konstanten aller Verbb. und ihre Bestimmung sind sehr ausführlich angegeben.

Experimentelles. Die berechneten Mengen tertiäres Amin, Alkyljodid und HgJ_2 wurden in h. Aceton in Lsg. gebracht; die Krystalle erhielt man in den meisten Fällen am folgenden Tag. Mit dem Ansteigen des Mol.-Gew. nahm die Krystallisationsfähigkeit ab. — *Tetramethylammoniummercurijodid*, $(CH_3)_4 \cdot NHgJ_2$. F. oberhalb 200° . — *Methyltriäthylammoniummercurijodid*, $(CH_3)(C_2H_5)_3 \cdot N \cdot HgJ_2 = C_7H_{13} \cdot NJ \cdot HgJ_2$. Dünne Prismen, F. 104° . — *Tetraäthylammoniummercurijodid*, $(C_2H_5)_4 \cdot N \cdot HgJ_2$. Derbe Prismen, F. 110° . — *Tetraäthylammoniummercurijodid*, $2(C_2H_5)_3 \cdot NJ \cdot 3HgJ_2$. F. 154° . — *Triäthyl- α -propylammoniummercurijodid*, $(C_2H_5)_3 \cdot (C_3H_7^\alpha) \cdot N \cdot HgJ_2 = C_9H_{17} \cdot NJ \cdot HgJ_2$. F. 85° . — *Methyltri- α -propylammoniummercurijodid*, $CH_3 \cdot (C_3H_7^\alpha)_3 \cdot N \cdot HgJ_2 = C_{10}H_{19} \cdot NJ \cdot HgJ_2$. F. 123° . — *Äthyltri- α -propylammoniummercurijodid*, $C_2H_5 \cdot (C_3H_7^\alpha)_2 \cdot NHgJ_2 = C_{11}H_{19} \cdot NJ \cdot HgJ_2$. F. 135° . — *Tetra- α -propylammoniummercurijodid*, $(C_3H_7^\alpha)_4 \cdot NHgJ_2 = C_{12}H_{23} \cdot NJ \cdot HgJ_2$. Prismen, F. 178° . — *Phenyltrimethylammoniummercurijodid*, $(C_6H_5)(CH_3)_3 \cdot NHgJ_2 = C_9H_{14} \cdot NJ \cdot HgJ_2$. Prismen, F. 135° . — *Phenyläthyläthylammoniummercurijodid*, $(C_6H_5) \cdot (CH_3)_2 \cdot (C_2H_5) \cdot N$.

$\text{HgJ}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. Nadeln, F. 95°. — *Phenyl dimethyl- α -propylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7^\alpha)\text{NHgJ}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. Nadeln, F. 86°. — *Phenylmethyl diäthylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHgJ}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 96°. — *Phenyltriäthylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHgJ}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 98°. — *Phenyltriäthylammoniummercurijodid*, $2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}, \text{HgJ}_2 = (\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NJ})_2\text{HgJ}_2$. F. 144°. — *Phenyl diäthyl- α -propylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7^\alpha) \cdot \text{NHgJ}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 93°. — *Phenylbenzyl dimethylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NHgJ}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 143°. — *Phenylbenzylmethyläthylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NHgJ}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 127°. — *Phenylbenzyl diäthylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NHgJ}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 138,5°. — *Phenylbenzylmethyl- α -propylammoniummercurijodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_3\text{H}_7^\alpha) \cdot \text{NHgJ}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}, \text{HgJ}_2$. F. 134°. (Journ. Chem. Soc. London 117. 1303–21. [14/9.] 1920. Oxford, Univ.-Museum.)

SONN.

R. Cornubert, *Spektrochemische Untersuchung der α -Allyl- und α -Allylmethylcyclohexanone*. Wie sich aus untenstehender Tabelle ergibt, bestätigt sich für die früher untersuchten Ketone (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1259; C. 1920. III. 190) die Gesetzmäßigkeit, daß gem. Substitution den Wert der Mol.-Refr. erniedrigt, während einfache Substitution ohne merklichen Einfluß ist:

Stammkörper	D_{20}^{24}	n_D^{24}	M_D (gef.)	EM_D
Cyclohexanon	0,9423	1,448 78	—	+0,18
substituiert in: α	0,9305	1,467 30	41,22	+0,11
„ „ $\alpha\alpha$	0,9405	1,484 73	54,27	–0,22
„ „ $\alpha\alpha\alpha$	0,9330	1,491 28	67,76	–0,12
„ „ $\alpha\alpha\alpha'$	0,9452	1,501 80	80,62	–0,65
„ „ $\alpha\alpha\alpha\alpha$	0,9213	1,446 35	—	+0,08
α -Methylcyclohexanon	0,9268	1,468 66	45,69	–0,03
substituiert in: $\alpha\alpha$	0,9230	1,479 02	59,07	–0,04
„ „ $\alpha\alpha\alpha$	0,9311	1,491 28	72,26	–0,24
„ „ $\alpha\alpha\alpha'$	0,9150	1,443 64	—	+0,19
β -Methylcyclohexanon				
substituiert in:				
α oder α'	0,9126	1,461 77	45,83	+0,11
$\alpha\alpha$, $\alpha\alpha'$ oder $\alpha\alpha''$?	0,9235	1,479 69	59,11	+0,00
$\alpha\alpha\alpha$ oder $\alpha\alpha\alpha'$	0,9289	1,489 02	72,19	–0,31
$\alpha\alpha\alpha\alpha$	0,9470	1,503 37	85,06	–0,82
γ -Methylcyclohexanon	0,9123	1,443 50	—	+0,26
substituiert in: α	0,9155	1,463 76	45,85	+0,13
„ „ $\alpha\alpha$	0,9255	1,479 95	59,02	–0,09
„ „ $\alpha\alpha\alpha$	0,9230	1,487 45	72,44	–0,06
„ „ $\alpha\alpha\alpha'$	0,9327	1,497 76	85,53	–0,35

Auffällig sind die regelmässigen Schwankungen bei den Änderungen der D.D. der Homologen jeder Reihe und das geringe Anwachsen von n_D im 3. Gliede jeder Reihe. (C. r. de l'Acad. des sciences 171. 919–21. 8/11. [2/11.*] 1920.) RI.

Puyal und Montagne, *Untersuchungen über die Schlafmittel*. 1. Urethane. *Chlor diäthylcarbinolurethan*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Aus dem Chlorid vom Kp.₁₅ 95°, das aus Chlor diäthylcarbinol und COCl_2 in Kältemischung erhalten wird, durch überschüssiges NH_3 bei 0°. Seidenartige Fasern aus Lg., F. 68°. L. in 200 Gewichtsteilen W., wl. in k. Lg., sonst ll. — *Propylchloräthylcarbinolurethan*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_7) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Aus dem analog erhaltenen Chlorid vom Kp.₁₅ 110° und NH_3 , F. 68°. Gleich der vorigen Verb. — *Phenylmethylcarbinolurethan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. F. 78°. — *Phenyläthylcarbinolurethan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Man behandelt Phenyläthylcarbinol bei 0° in Toluol mit COCl_2 und Dimethylanilin, zers. mit Eis und sättigt die abgehobene Toluollsg. mit NH_3 . Blätt-

chen aus 60%ig. A. oder aus Bzl. + PAe., F. 89°. L. in A. und Bzl., zl. in Olivenöl, l. zu 0,09% in k. W., unl. in PAe. — *Phenylpropylcarbinolurethan*. Gleicht der vorigen Verb., F. 80°. — *Phenylbutylcarbinolurethan*. Aus dem *Phenyl-n-butylcarbinol* vom Kp.₁₂ 120–125°, F. 75°. — *Vinyläthylcarbinolurethan*, CH₂:CH·CH(C₂H₅)·O·CO·NH₂. Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 73°, zll. in W. Schmeckt frisch. — *Phenylvinylcarbinolurethan*, F. 146°. — *Äthoxychlorpropanolurethan*, C₂H₅·O·CH₂·CH(CH₂Cl)·O·CO·NH₂. Der entsprechende Alkohol wurde aus Epichlorhydrin und A. bei 180° erhalten. Urethan: Kp.₁₂ 175°; F. 50°. — *Phenoxyäthoxypropanolurethan*, C₆H₅·O·CH₂·CH(CH₂·O·C₂H₅)·O·CO·NH₂. Aus dem Alkohol vom Kp.₁₂ 165°, der aus Chloräthoxypropanol und Phenol bei eintägigem Stehen in konz. natronalkal. Lsg. entsteht, F. 72°. — *Chloräthanolurethan* (vgl. NEMIROWSKY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 31. 174), F. 76°. — *Cyclohexanolurethan*, C₆H₁₁·O·CO·NH₂. Aus Cyclohexylkohlen säurechlorid vom Kp.₁₂ 78–83°, F. 110°. — Die Resultate der Unters. dieser Urethane wird LAUNOY veröffentlichen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 857–62. 5/12. [8/11.] 1920. Inst. PASTEUR.) RICHTER.

Robert Howson Pickard, Harold Hunter, William Lewcock und Hannah Smith de Pennington, *Die Alkohole der hydroaromatischen und Terpenreihe. Teil III. Isopulegol*. (Teil II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 109; C. 1912.

Molekulare Drehung von l-Isopulegol und seinen Estern in homogenem Zustand.

	[M] ²⁰ ₀₄₃₈	[M] ⁸⁰ ₀₄₂₈	[M] ²⁰ ₀₃₅₈	[M] ⁸⁰ ₀₃₅₈
l-Isopulegon	-28,1°	-29,9°	-66,3°	-72,2°
Acetat	18,8	31,0	30,7	61,9
Propionat	17,2	30,1	25,6	61,0
n-Butyrat	12,4	26,6	14,1	52,4
n-Valerat	14,9	29,0	20,5	57,4
n-Hexoat	13,1	27,9	14,7	54,1
n-Heptoat	12,9	27,1	14,6	53,2
n-Octoat	12,9	27,4	14,7	53,4
n-Nonoat	12,8	27,1	14,5	53,3
n-Decoat	12,8	27,8	15,9	53,5
n-Undecoat	13,9	27,8	17,8	53,0
n-Dodecoat	12,9	27,9	15,6	53,5
Myristat	13,9	28,4	16,3	54,7

l-Isopulegon und seine Ester.

	Kp.	D. ₄ ¹⁸	n ₄ ¹⁸	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$	Diff. vom ber. Wert	Diff. $\frac{n^{18}_{0358} - n^{18}_{0438}}$ bis
l-Isopulegol	94° ₁₄ mm	0,9110 (bei 20°)	1,4723 (bei 20°)	47,41	+0,25	0,014 64
Acetat	103° ₁₄ "	0,5350	1,4565	57,08	0,52	0,014 02
Propionat	91° ₄ "	0,9300	1,4558	61,41	0,26	0,013 67
n-Butyrat	116° ₅ "	0,9245	1,4563	65,96	0,21	0,013 61
n-Valerat	119° ₄ "	0,9185	1,4578	70,73	0,38	0,013 50
n-Hexoat	153° ₁₃ "	0,9150	1,4581	75,21	0,25	0,013 43
n-Heptoat	134° ₃ "	0,9113	1,4588	79,83	0,27	0,013 53
n-Octoat	159° ₅ "	0,9065	1,4584	84,42	0,26	0,013 42
n-Nonoat	161° ₅ "	0,9053	1,4601	89,04	0,27	0,013 34
n-Decoat	158° ₂ "	0,9020	1,4603	93,65	0,28	0,013 34
n-Undecoat	164° ₃ "	0,8969	1,4614	98,46	0,48	0,013 29
n-Dodecoat	188° ₅ "	0,8969	1,4621	103,10	0,52	0,013 31
Myristat	189° ₂ "	0,8933	1,4618 (bei 20°)	112,10	0,31	0,013 31

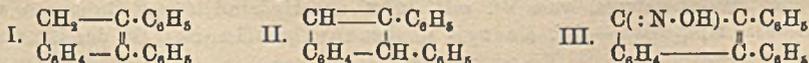
I. 1113.) Bei der Kondensation von *d*-Citronellal mit Essigsäureanhydrid bilden sich von den 4 möglichen Isomeren des Isopulegols wahrscheinlich nur zwei. Der Aldehyd ist wahrscheinlich die reine Verb. der Formel $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Durch fraktionierte Krystallisation des Mg- oder Strychninsalzes des sauren Phthalsäureesters erhält man die Ester von *l*-Isopulegol und *d*- α -Isopulegol; die Alkohole gehen durch Red. in *l*-Menthol und *d*-neo-Menthol über (s. Tabellen).

In weiteren Tabellen wird die Drehung des *l*-Isopulegols und seiner Ester in homogenem Zustand u. in 5%ig. alkoh. Lsg. bei den verschiedensten Temperaturgraden und den Wellenlängen 6438, 5461, 5086, 4800, 4358 angegeben. Die verschiedene Drehung der Ester und der Einfluß der Temp. und der Wellenlänge auf die $[\alpha]$ werden graphisch dargestellt.

Experimentelles. Das durch Hydrolyse des Kondensationsprod. aus Citronellal ($[\alpha]_D = +11,6^\circ$) und Essigsäureanhydrid erhaltene Gemisch der Alkohole (Kp.₁₀ 82–90°) wird im Ölbad 12 Stdn. mit der äquimolekularen Menge Phthalsäureanhydrid auf 110° erhitzt. Man löst in verd. Na_2CO_3 -Lsg., entfernt neutrale Prodd. durch Ä. und fällt mit MgCl_2 . Die teigige M. wird 8 mal aus A., der etwas W. enthält, umkrystallisiert. Man erhält in einer Ausbeute von 40% d. Th. *Mg-l*-Isopulegolphthalat. Aus wss. A. glänzende Schuppen. $\text{C}_{88}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$. F. 111°. L. in Chlf. und Aceton. In A. (5%ig. Lsg.) bei 20°: $[\alpha]_{6438} = +7,8^\circ$, $[\alpha]_{5893} = +18,2^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +23,2^\circ$, $[\alpha]_{5086} = +30,3^\circ$, $[\alpha]_{4800} = +57,4^\circ$. — *l*-Isopulegylhydrophthalat. Aus Eg. derbe Prismen, F. 106°. In A. und Bzl. (5%ig. Lsg.) bei Zimmertemp. $[\alpha]_{6438} = -19,39^\circ$, $-25,77^\circ$; $[\alpha]_{5893} = -23,55^\circ$, $-31,91^\circ$; $[\alpha]_{5461} = -28,59^\circ$, $-39,10^\circ$; $[\alpha]_{5086} = -33,44^\circ$, $-37,55^\circ$ und $[\alpha]_{4800} = -53,32^\circ$ und $-75,58^\circ$. — Strychninsalz. Aus absol. A. lange, prismatische Nadeln, F. 205°. — *l*-Isopulegol. B. aus Phthalat mit überschüssigem NaOH in A. Kp.₁₀ 88°. — *d*- α -Isopulegol. Aus den Mutterlaugen des Mg-Salzes (s. o.). Das Na-Salz des Hydrophthalats durch MgCl_2 fraktioniert gefällt (10 mal). Das am meisten l. Mg-Salz gab ein *Hydrophthalat* von $[\alpha]_D = 30,1^\circ$ in 5%ig. Lsg. von A. Flache Prismen, F. 117°. Das *d*- α -Isopulegol enthielt wahrscheinlich noch 10% *l*-Isopulegol. D._{19,5} 0,9172; $[\alpha]_D^{19,5} = +29,3^\circ$; $[\alpha]_{5461}^{19,5} = +34,5^\circ$; $[\alpha]_{4800}^{19,5} = +54,9^\circ$. — Durch Oxydation mit CrO_3 bei 50° geben beide Alkohole *Isopulegone*, deren *Oxime* (F. 121°, mit Wasserdampf flüchtig) u. *Semicarbazone* (F. 171°) identisch waren. — Die Ester von *l*-Isopulegol wurden aus Isopulegol in Pyridin mit dem Säurechlorid, bei Acetat, Propionat, Valerat und Heptoat mit Hilfe der Anhydride dargestellt. Wohlriechende, klare Fil. bei gewöhnlicher Temp. (Journ. Chem. Soc. London 117. 1248–63. Okt. [10/9.] 1920. Battersea Polytechnic.)

SONN.

A. Orechow, *Über die beiden isomeren Diphenylindene*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 89; C. 1914. I. 544.) Bei einem Vergleich des vom Vf. als 2,3-Diphenylinden (I.) aufgefaßten KW-stoffs vom F. 177–178° mit dem KW-stoff gleicher Konst. von THIELE und RUGGLI (LIEBIGS Ann. 393. 61; C. 1912. II. 1771; vgl. RUGGLI, LIEBIGS Ann. 414. 125; C. 1917. II. 467) vom F. 108–109° wurde gemeinsam mit R. Grinberg (vgl. Synthetische Untersuchungen in der Reihe des Indens, Thèse Grenoble 1914) in Übereinstimmung mit RUGGLI gefunden (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1702), daß der KW-stoff vom F. 177–178° als 1,2-Diphenylinden (II.) aufzufassen ist und sich in Ggw. von Kali leicht in das Isomere umlagert. Daher entsteht mit Amylnitrit in alkal. Lsg. dasselbe *l*-Isonitrosodiphenylinden (III.) vom F. 255–256°, das auch aus dem KW-stoff von THIELE u. RUGGLI



erhalten wurde. Durch die Tatsache der Existenz zweier Diphenylindene ist die

Oszillationstheorie der Doppelbindung im Inden endgültig widerlegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 598–600. Nov. [13/9.] 1919.) RICHTER.

A. Orechow¹⁾, *Über ein neues Verfahren zur Synthese von Indenketonen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 89; C. 1914 I. 544.) Erhitzt man das *Dibromid des Benzylidendesoxybenzoin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, bis zum Aufhören der HBr-Entw. auf 140–145°, so entsteht *Diphenylindon*, $\begin{matrix} CO-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4-C_6H_5 \end{matrix}$, zu 89% der

Theorie. Orangerote Prismen aus Lg., F. 151–152°. — *Phenylhydrazon.* Gelbe Blättchen aus A., F. 175–176°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 597–98. Nov. [13/9.] 1919. Genf, Lab. v. GUYE) RICHTER.

W. Borsche und M. Pommer, *Über Hydrinden. I. Hydrinden.* Durch Wasserdampf gereinigtes Inden wurde in Portionen von 100 ccm mit 0,05 g Pd-Kolloid, die in einigen ccm W. suspendiert waren, mit H_2 von Atmosphärendruck geschüttelt. Der gesättigte KW-stoff wurde durch Überblasen mit Dampf vom Pd befreit, getrocknet u. destilliert. Kp. 176°, D.²⁰ 0,9645, $n_D = 1,5381$, M 38,20. — I. Hydrinden und Br. Br ließ man bei Ggw. von etwas rotem P im zerstreuten Tageslicht allmählich zutropfen, erwärmte dann bis zum Verschwinden der Bromdämpfe am Rückflußkühler und destillierte schließlich mit Wasserdampf. Bei Anwendung von 1 Mol. Br blieb ein geringer, nicht flüchtiger Rückstand zurück, der beim Erkalten zu langen, farblosen Nadeln vom F. 125° erstarrte, in denen ein *Monobrominden* oder *Monobromhydrinden* vorlag. Der flüchtige Anteil enthielt vor allem Inden. — Bei Anwendung von 2 Mol. Br hatte sich der nichtflüchtige Teil vermehrt. Die Fraktion bis 120° (14 mm) hatte ungefähr die Zus. wie beim ersten Vers., aus der Hauptfraktion 120–160° (14 mm) schied sich in reichlicher Menge die Verb. vom F. 125° ab. — Mit 4 Mol. Br entstand ein Rohprod., in dem nichts mit Wasserdampf Flüchtigtes mehr vorhanden war. Bei der Dest. unter vermindertem Druck ging bei 120–123° ein klares, gelbliches Öl über, anscheinend ein *einfach bromiertes Hydrinden*. Die Fraktion 125–160° bestand in der Hauptsache aus dem bei 125° schmelzenden Stoff. — II. Hydrinden u. HNO_3 . — *Mononitrohydrinden* (β u. α), $C_6H_5O_2N$. Zu einer auf –10° abgekühlten Mischung von 20 ccm Hydrinden, 20 ccm Essigsäureanhydrid u. 2 g Harnstoffnitrat wurden unter gutem Umschütteln 20 ccm HNO_3 (D. 1,52) zutropft. Gelbe Fl., Kp.₁₂ 146°. Durch Red. mit Pd-Kolloid u. H_2 das *Amin*, Kp. 241°. — Hydrinden + H_2SO_4 . *Hydrinden- β -monosulfosaures Na*. 10 ccm Hydrinden + 10 ccm H_2SO_4 unter Umschütteln auf 150° erwärmt, bis eine homogene, dunkelrotbraune Fl. entstanden ist. Mit 50 ccm W. verd., mit starker NaOH neutralisiert und mit NaCl gesättigt: Dabei scheidet sich das reine, krystallwasserhaltige Na-Salz aus. — *Hydrinden- β -sulfochlorid*. Aus Na-Salz (bei 110–120° getrocknet) und PCl_5 . Aus PAc. (30–50°) große, farblose Prismen, F. 40°. — *Anilid*, $C_6H_5 \cdot SO_2NH \cdot C_6H_5 = C_{15}H_{15}O_2NS$. Aus verd. Essigsäure oder A. große, weiße Nadeln, F. 129°. — *p-Tolidid*, $C_{15}H_{17}O_2NS$. Aus A. weiße, glänzende Krystalle, F. 143–144°. — *Hydrinden- β -sulfinsäure*, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, F. 71 bis 72° u. daraus *Hydrochinon- β -hydrindensulfon*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 = C_{15}H_{14}O_4S$. Aus verd. CH_3OH farblose, sich an der Luft aber bald bräunende Kryställchen, F. 200–201°. — *β -Sulphydrylhydrinden*, $C_6H_5SH = C_6H_5S$. Gelbliches, beim Abkühlen erstarrendes Öl, Kp.₇₅₄ 254–255°. — *β, β' (?) Dihydrindylsulfon*, $C_{15}H_{18}O_2S$. Aus A. grünlichgelbe Krystalle, F. 180–181°. — Hydrinden- α -sulfosaures Na ergab bei der Dest. mit KCN Hydrinden und nicht das *Nitril der Hydrinden-carbonsäure*. Letzteres, vom Vf. mit John aus Hydrinden und Bromcyan erhalten, Fl. Kp.₁₅ 105°. — IV. Acetyl- u. Benzoylhydrinden. Bei der Rk. nach

¹⁾ Französische Schreibweise: ORÉKHOFF.

FRIEDEL-CRAFTS entstehen nicht reine β -Verbb. — *Acetylhydrinden*, $C_{11}H_{13}O$. Kp.₇₄₀ 267—268°. — *Hydrinden- β -carbonsäure*, $C_{14}H_{16}O_2$. Acetylhydrinden mit Hypobromitflg. geschüttelt, F. 183°. — *Trimellitsäure* und *Hemimellitsäure* aus roher Hydrindencarbonsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$. Aus verd. H_2SO_4 schieden sich zuerst weiße, zu Krusten vereinigte Körnchen von *Trimellitsäure* ab, F. lufttrocken etwa 217°, dann weiße Nadeln von *Hemimellitsäure*, die von 185° an sinterten und bei etwa 189° schmolzen. — *Semicarbazon*. Löst sich in etwa der 100-fachen Menge sd. A., F. 230—231°. — *Oxim*, $C_{11}H_{13}ON$. Aus A. farblose Prismen, F. 119°. — β -*Aminohydrinden*. Acetylverb. mit NaOH verseift. Farbloses Öl, Kp. 247°, F. 33—34°. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{13}ON$. Aus dem Oxim (s. o.) durch BECKMANNsche Umlagerung, F. 108°. — ω -*Brom-[acetylhydrinden]*, $C_9H_9 \cdot CO \cdot CH_2Br = C_{11}H_{11}OBr$. In Eg.-Lsg. mit Br. Aus Lg. krystallisiert, F. 61°. — ω -*Anilin-[acetylhydrinden]*, $C_9H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{17}H_{17}ON$. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 134°. — *p-Methoxycinnamoylhydrinden*, $C_9H_9 \cdot CO \cdot CH : CH^1 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3^4 = C_{16}H_{16}O_2$. B. aus Acetylhydrinden + Anisaldehyd in A. + 20%_{ig}. NaOH. Gelbe Krystalle aus A., F. 92—93°. — *Benzoylhydrinden*, $C_{16}H_{14}O$. Oberhalb 40° schm. Krystallmasse. — *Oxim*, $C_{16}H_{16}ON$. Aus verd. A. krystallisiert, F. 153—154°. Durch BECKMANNsche Umlagerung *Anilin* der *Hydrinden- β -carbonsäure*, $C_{16}H_{16}ON$. Lange, weiße Nadeln, F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 102—10. 15/1. 1921. [20/10. 1920.] Univ. Göttingen, Allg. Chem. Inst.)

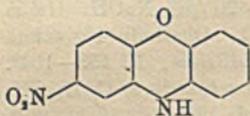
SONN

Fritz Mayer und August Bansa, *Über die Einwirkung von o-Chlorbenzaldehyd auf schwach basische Amine, insbesondere solche der Naphthalinreihe. (Zugleich ein Beitrag zur Konstitution von Naphthalinderivaten.)* (Vgl. MAYER u. LEVIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1641; C. 1919. III. 1010.) 2-Nitro-1-aminonaphthalin bildet mit o-Chlorbenzaldehyd kein Azomethin, dagegen sehr wahrscheinlich den Iminoaldehyd in geringer Menge; letzterer scheint sich unter Austritt der Nitrogruppe mit konz. H_2SO_4 zum entsprechenden Naphthacridin (grüne Fluorescenz!) kondensieren zu lassen. — 5-Nitro-1-aminonaphthalin u. 8-Nitro-1-aminonaphthalin lieferten nur die Azomethine; 2,4-Dinitro-1-aminonaphthalin ergab weder Azomethin, noch Aldehyd; auch beim 2,6-Dinitroanilin konnte kein Iminoaldehyd erhalten werden. — 5-Nitro-2-aminonaphthalin liefert glatt ein Azomethin. — Das HCl-Salz von 1-Nitro-2-aminonaphthalin ist weit beständiger als das von 2-Nitro-1-aminonaphthalin; die Leitfähigkeit der ersteren Dest. ist von der Größenordnung 2×10^{-5} , die der anderen zu gering, um meßbar zu sein. — o-Aminophenol liefert nur ein Azomethin. — Aus 1,5-Diaminoanthrachinon entsteht o,o' [1,5-Anthrachinonyldiimino]-dibenzaldehyd. — m-Chlorbenzaldehyd scheint mit 2,4-Dinitroanilin den entsprechenden Iminoaldehyd zu liefern, während p-Chlorbenzaldehyd überhaupt nicht reagiert.

Versuchsteil. 1. Zum Zwecke der Azomethinbildung wurden die Komponenten, manchmal mit etwas absol. A. benetzt, $\frac{1}{3}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt („Wasserbadvers.“) — 2. Die anomale Kondensation, die zur B. von Iminoaldehyd und Acridin führt, erfolgte stets derart, daß das betreffende Amin mit einem Überschuß von frisch destilliertem o-Chlorbenzaldehyd mit Nitrobenzol oder Naphthalin unter Zugabe der berechneten Menge wasserfreier Soda und von etwas Cu-Pulver nach Maßgabe der beobachteten Wasserbildung mehr oder weniger lange im Ölbad unter Rühren auf 220° erwärmt wurde. („Nitrobenzolvers.“ u. „Naphthalinvers.“) — 5-Nitro-1-[2'-chlorbenzyliden]-amino-naphthalin, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$. „Wasserbad.“ oder „Naphthalinvers.“ Aus Bzl. umkrystallisiert, F. 180°. — 8-Nitro-1-[2'-chlorbenzyliden]-amino-naphthalin, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$. „Wasserbadvers.“ Aus Bzl. dunkelgelbe rhombische Prismen, F. 122°. — 5-Nitro-2-[2'-chlorbenzyliden]-amino-naphthalin, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$. „Wasserbad.“ oder „Naphthalinvers.“ Aus Bzl. haarförmige Krystalle von grünlich gelber Farbe, F. 164°. — Naphthacridin aus o-Aminobenzaldehyd u. α -Bromnaphthalin nach „Naphthalinvers.“ — 2-Oxy-[2'-chlor-

benzyliden)amino]-1-benzol, $C_{18}H_{10}ONCl$. „Wasserbad“- oder „Naphthalinvers.“ Aus Bzl. feine Nadeln, F. 93°. Die benzolische Lsg. zeigt grüne Fluorescenz. — *m-[2,4-Dinitrophenyl-amino]-benzaldehyd*, $C_{12}H_8O_2N_2$. „Nitrobenzolvers.“ Wiederholt aus Bzl. umkrystallisiert, gelbe, noch nicht ganz einheitliche Verb., F. 129°. — *o,o'-(1,5-Anthrachinonyldiimino)-dibenzaldehyd*, $C_{28}H_{18}O_4N_2$. Gemisch der Komponenten mit etwas Toluol angefeuchtet und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht oder „Nitrobenzolvers.“ Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 war gelb und schlug beim Erwärmen in Braun um. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 16—24. 15/1. 1921. [12/10. 1920.] Univ. Frankfurt, Chem. Inst.) SONN.

F. Kehrman und Marie Ramm, *3-Nitrophenazoxin*. Die in hellbraunen, metallglänzenden Blättern erhaltene Na-Verb. des *2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamins* (aus *2,4-Dinitrochlorbenzol* und *o* Aminophenol mit Na-Acetat in sd. A.) verändert sich beim Kochen der alkal. Lsg. nicht, liefert indes bei allmählichem Erhitzen mit Na-Acetat in trockenem Glycerin bis 200° in geringer Ausbeute *3-Nitrophenazoxin*, $C_{12}H_8O_2N_2$ (Formel nebensteh.); dunkelbraune, messingglänzende Nadeln (aus A.), zers. sich bei ca. 200° unter Dunkelfärbung; unl. in W., wl. in Bzl. u. Ä. mit gelber Farbe u. lebhafter, gelblichgrüner Fluorescenz, besser in A. und Chlf. mit orangeroter, bezw. goldgelber Farbe; rotbraun l. in konz. H_2SO_4 , violett in alkoh. Alkali. Gibt mit Acetanhydrid u. $ZnCl_2$ eine *Acetylverb.* $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (rötlichgelbe Täfelchen aus Bzl., F. 135,5°), mit $SnCl_2$, HCl und etwa Sn in A. das Sn-Doppelsalz eines Amins (farblose Blätter oder Nadeln), das nach dem Entzinnen mit H_2S durch $FeCl_3$ zum Chlorid des *3-Aminophenazoxoniums* oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2265—67. 30/12 [7/10.] 1920. Lausanne, Org. Lab. d. Univ.) HÖHN.

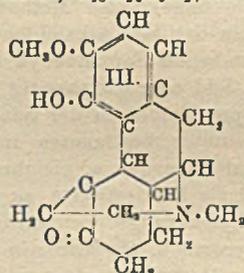
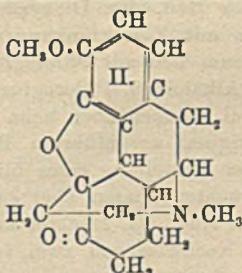
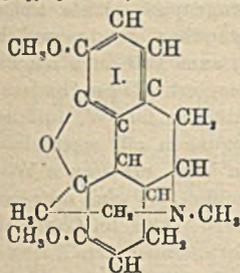


Martin Freund † und Edmund Speyer, *Über die Reduktionsprodukte des Thebains*. (Nach Verss. von Ernst Guttman.) Während Thebain mit Na u. A. ein alkalil. Dihydrothebain gibt (FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 192; C. 99. I. 685), liefert es in essigsaurer Lsg. beim Schütteln mit Platinmohr und H ein Basengemisch, aus dem sich neben einem Öl ein alkalil. *Dihydrothebain*, $C_{19}H_{23}O_2N$ = I. (bei Anwendung der KNORRschen Thebainformel), isolieren läßt; prismatische Tafeln (aus A.), F. 162—163°. — Aus dem öligen Nebenprod. mit Pikrinsäure: Pikrat der Base I, $C_{19}H_{23}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$, Säulchen (aus verd. A.), bei 230° dunkel, F. 235°; die Mutterlauge enthält ein 2. Pikrat; *Jodmethylat* daraus, $C_{20}H_{25}O_2NJ$ (?), Säulen (aus W.), F. 244—246°, vielleicht Derivat eines isomeren Dihydrothebains oder eines Tetrahydrothebains. — Base I liefert beim Kochen mit NH_4Cl -Lsg. das Hydrochlorid, Warzen (aus wenig W.). *Jodmethylat*, $C_{20}H_{25}O_2N$, aus I. beim Erwärmen mit CH_3J ; Nadeln oder Säulen mit $2H_2O$ (aus W.), Prismen (aus absol. A.); F. 231°. Gibt beim Kochen mit wss. NaOH unter Aufspaltung der N-Brücke *des-N-Methylidihydrothebain*, $C_{10}H_{15}O_2N$; quadratische Tafeln (aus A.), F. 134—135°, am Licht leicht gelb. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_2NJ$, Nadeln (aus W. oder A.), sintert bei 240°, F. 243°. Bei längerem Kochen dieses Jodmethylats mit methylalkoh. Kali entsteht unter Trimethylaminabspaltung ein *Phenanthrenderivat*, $C_{17}H_{16}O_2$; Würfel (aus wenig Eg.), sintert bei 149°, F. 150—151° zu rotbrauner Fl.

Beim Erwärmen mit Bromcyan in Chlf.-Lsg. liefert Dihydrothebain das *Cyan-nordihydrothebain*, $C_{19}H_{23}O_2N_2$ (Konst. wie I., $>N \cdot CN$ an Stelle von $>N \cdot CH_3$); Säulen (aus A. + Chlf. oder Eg.), F. 258—259°; wl. in A. — *Dihydrothebain-N-oxyl*, $C_{19}H_{23}O_4N$ (Konst. wie I., $>N(CH_2) : O$ an Stelle von $>N \cdot CH_3$), aus I. beim Erwärmen mit 30%ig. H_2O_2 ; gelbes Öl. Pikrat, $C_{19}H_{23}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$, Nadeln (aus A. + W.), F. 209—210°. — Kurzes Erhitzen von Dihydrothebain I. mit konz. HCl führt zur B. von *Dihydrokodeinon* = II.; Säulen (aus A.), F. 197—198°. Hydrochlorid, Säulen (aus A. + Ä.). Hydrojodid, Nadeln (aus W.), F. 219—220°. —

Jodmethylat, aus II. beim Erwärmen mit CH_3J ; Blättchen (aus W.), sintert bei 250° , F. 255° . Liefert bei kurzem Kochen mit wss. NaOH *des-N-Methyl-dihydrokocodeinon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ (Prismen aus A., F. $120-121^\circ$), dessen *Jodmethylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NJ}$ (Stäbchen aus A., F. unscharf 280°) mit Alkali Trimethylamin abspaltet. — *Dihydrokocodeinonoxim*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2$, Krystallmehl (aus Chlf.), zers. sich bei 264° . — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$, Säulen mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (aus A.), F. $106-107^\circ$. — *Norcyandihydrokocodeinon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (Konst. wie II., $>\text{N}\cdot\text{CN}$ an Stelle von $>\text{N}\cdot\text{CH}_3$), aus II. mit Bromcyan in Chlf. auf dem Wasserbade; Säulen (aus A. + Chlf.), F. $224-225^\circ$; schwach basisch, l. in w. konz. HCl , durch W. unverändert fällbar. — *Dihydrokocodeinon-N-oxyl*, aus II. beim Erwärmen mit 30% ig. H_2O_2 . Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, Nadeln (aus A. + W.), bei 228° dunkel, F. $231-232^\circ$ unter Zers.; wl. in A., unl. in Ä.

Verwendet man bei der katalytischen Red. des Thebains in verd. essigsaurer Lsg. an Stelle von Platinmohr (s. o.) Palladiumkolloid, so erhält man das in fixen Alkalien ll. *Dihydrothebainon* $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ = III.; Blättchen (aus A.), sintert bei 140° , F. $150-151^\circ$; aus der Lsg. in verd. NaOH durch NH_4Cl unverändert fällbar. — Hydrochlorid, Krystalle, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50,71^\circ$ (in W., $c = 2,465$). — $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HJ}$, Blättchen, zers. sich bei $262-263^\circ$. — *Oxim*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln



oder Säulen (aus A.), F. $253-255^\circ$. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{NJ}$, Säulen (aus W.), F. unscharf 150° . — Durch Kochen des *Jodmethylats* mit wss. KOH entsteht *des-N-Methyl-dihydrothebainon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$; Säulen (aus 50% ig. A.), F. 183° ; wl. in Ä., Bzl. u. Chlf., ll. in W. u. A., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +60,7^\circ$ (in verd. Essigsäure, $c = 0,454$). — $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N} + \text{HJ}$, gelbe Säulen (aus W.), sintert bei 170° , F. 180° . — Die Red. von Dihydrothebain I. zu Dihydrothebainon III. (Sprengung der O-Brücke, Verseifung der einen CH_3O -Gruppe, Umlagerung des entstandenen Enols) gelingt sowohl mit Pd-Kolloid u. H in verd. Essigsäure, als auch durch Erhitzen mit Amylalkohol in Na. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2250-61. 30/12. [2/10.] 1920. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

J. Gadamer, *Zur Kenntnis der Chelidoniumalkaloide*. 2. Mitteilung. Mit einem Anhang: *Die quantitative Bestimmung der Dioxymethylengruppe in Alkaloiden*. (1. Mitteilung vgl. Arch. der Pharm. 257. 298; C. 1920. I. 126.) Für die Annahme einer dem Berberin analogen Konstitution des *Allokrryptopins* werden experimentelle Belege beigebracht. Das aus dem Dihydroberberin mit Dimethylsulfat neben dem gelben, methylschwefelsauren Dihydroberberin erhaltene weiße Dihydroberberin-methosulfat ist identisch mit dem aus Isoallokrryptopinchlorid durch Umsetzung mit methylschwefelsaurem Ag erhaltenen Prod. Die Protopinbasen enthalten den Zehnerring nur in freiem Zustand; sie leiten sich in Salzform durch Übergang des Zehnerringes in zwei Sechseringe von einer quaternären, als starker Elektrolyt in W. ll. Base ab. Unter dem Einfluß von OH -Ionen findet unter W.-Abspaltung und Rückbildung des Zehnerringes die Abscheidung der tertiären Base um so rascher statt, je geringer deren Löslichkeit in W. ist; dementsprechend findet die Ab-

scheidung durch Lauge beim Protopin sehr rasch, beim Kryptopin in kurzer Zeit, beim Allokryptopin in einigen Stunden statt. Verss. zur Synthese des Allokryptopins sind negativ verlaufen.

Durch Oxydation der O-Acetylverb. des Chelidonins mit Mercuriacetat wird ein in saurer Lsg. allmählich gelbrote Färbung annehmender und dann basische Eigenschaften besitzender chelerythrinähnlicher Körper, das *Dihydrochelerythrin* und auch das *Chelerythrin* selbst erhalten. Das Chelerythrin steht also in nächstem Zusammenhang mit dem Homochelidonin. Nach orientierenden Verss. enthält das Chelerythrin 2Methoxyl- und 1Dioxymethylen, aber keine Ketogruppe: es ist in seinen Salzen eine quaternäre Base, deren basische Eigenschaften auf den N zurückzuführen sind, und welche beim Alkalisieren in eine farblose Carbinolbase übergeht. Damit entfällt die von KARRER angenommene Sonderstellung des Chelerythrins in der Familie der Alkaloide. Es ist nach den beobachteten Differenzen der FF. wahrscheinlich, daß in der Natur ein dem Chelerythrin entsprechendes Analogon existiert, dem als Chlorid die Formel $C_{20}H_{14}O_4NCl$ zukommt, das sich von dem Sanguinarinchlorid, $C_{20}H_{14}O_4NCl$, durch Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet u. wahrscheinlich bisweilen für dieses gehalten worden ist.

Die von TOLLENS und CLOWES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2841; C. 99. II. 1035) angewandte Methode der Best. der Dioxymethylengruppe mittels Phloroglucin ist bei Alkaloiden nur mit Einschränkung verwendbar, da der zunächst entstehende Formaldehyd nur zum Teil mit Phloroglucin, zum Teil auch mit dem Alkaloid oder gleichzeitig mit Alkaloid u. Phloroglucin reagiert. Diese basischen Körper bleiben in der Säure gel., können aber beim Verdünnen mit W. ausfallen. Die unter bestimmten im Original ausgeführten Bedingungen mit wechselnden Alkaloidmengen u. gleichzeitiger Anstellung eines blinden Vers. erhaltenen Werte sind als Mindestwerte zu betrachten, lassen aber entscheiden, ob eine oder zwei Methylenoxygruppen vorhanden sind. Vf. erachtet auf diese Weise im *Chelidonin*, *Corycavin* u. *Corycamin* den Nachweis von zwei, im *Corycavidin* den Nachweis einer Methylenoxygruppe für erbracht.

Experimentelles gemeinsam mit Legerlotz, bezw. K. Winterfeld. *Isoallokryptopinchlorid*, $C_{21}H_{22}NO_4Cl \cdot 5H_2O$, aus Allokryptopin und $POCl_3$, weiße oder schwach gelbliche Nadeln, zl. in k. W., F. 200—202°, gibt mit konz. H_2SO_4 sofort eine dunkelviolette Färbung. — *Dihydroberberinmethosulfat*, $C_{20}H_{19}NO_4CH_3HSO_4$, feine, stark glänzende Blättchen, F. 197—200°, gibt wie das Isoallokryptopinmethosulfat mit konz. H_2SO_4 violette Färbung. — *Isoallokryptopinchlorid*, F. 199—202°. — *Dihydroallokryptopin*, mittels Na-Amalgam in H_2SO_4 -saurer Lsg., rein weiße Krystalle, F. 167—168°, wird mit konz. H_2SO_4 rotbraun. — *Isodihydroallokryptopinchlorid*, F. 248—251° unter Zers. — *Isodihydroallokryptopinbromid*, $C_{21}H_{24}NO_4Br \cdot \frac{3}{4}H_2O$, wasserhelle, bezw. schwach gelbliche, blättrige Krystalle. — *N-Dimethylisotetrahydroberberin*, F. 114—115°, ergibt mit konz. H_2SO_4 erst rotbraune, dann citronengelbe, zuletzt olivgrüne Färbung. (Arch. der Pharm. 258. 148—67. 8/7. 1920. Marburg, Univ.) MANZ.

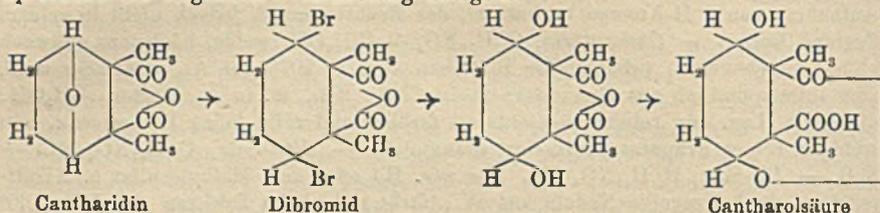
K. Hugo Bauer und K. Th. Hedinger, *Über Chelerythrin*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Gehalt der Sanguinariawurzel an Gesamtalkaloiden betrug nach dem Verf. von HOMERBERG und BERINGER (Amer. Journ. Pharm. 85. 395; C. 1913. II. 1431) 0,66—1,74%. Nach dem Verf. von ZEISEL konnte eine Abspaltung von Jodmethyl nicht beobachtet werden, so daß im Chelerythrin Methoxygruppen nicht vorhanden sind. Nach dem zur Best. der Methylimidgruppen üblichen Verf. wurde aus dem HJ-Salz eine Jodmethylabspaltung bei 145—160°, und erneuert bei 275°, aus dem HCl-Salz bei 165, bezw. 245° in Mengen von 5,28, bezw. 5,46% gegenüber 6,0, bezw. 7,46% der Theorie erhalten; dies macht die Gegenwart einer

$>N\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle$ -Gruppe wahrscheinlich. Bei der katalytischen Hydrierung wurde die Aufnahme von 2 H-Atomen beobachtet, das Reaktionsprod. jedoch nicht in reinem Zustand isoliert. — *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$, weiße, höchstens schwach violett angehauchte, prismatische Blättchen vom F. 207° aus A., oder rein weiß, aber luftempfindlich aus Essigester; ll. in Chlf., Bzl., zl. in Ä., Aceton, CH_3OH ; die alkoh. Lsg. des reinen Alkaloids ist farblos und zeigt keine Fluorescenz, ein weniger reines Präparat fluoresciert blauviolett. — *HCl-Salz*, $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. — *HJ-Salz*, $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HJ$, aus wss. HJ oder dem Methylsulfat u. Alkali-jodiden, dunkelrotgelbe Nadeln aus W., färbt sich beim Erhitzen auf 150—160° schwach braun. — *Weinsaures Salz*, $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot C_2H_3O_2$, zu Rosetten vereinigte Krystalle. — *Oxalat*, rotgelbe Nadeln. — *Methylsulfat*, $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot 2(CH_3)_2SO_4 \cdot 3CH_3OH$, goldgelbe Nadeln aus CH_3OH . (Arch. der Pharm. 258. 167—70. 28/9. 1920. Stuttgart, Techn. Hochschule.) MANZ.

Hans Handovsky und Arthur Weil, *Die Quellung von Kolloidgemischen. I.* Durch lange Dialyse salzfrei gemachte *Gelatine* wurde mit Tierkohle und wenig W. zu homogenen Emulsionen verrührt u. diese erstarren gelassen. Die Quellungsverss. führen vorläufig zu dem Schluß, daß *Gelatine* und *Kohle* Komplexe von eigenem Quellungsvermögen bilden, das je nach dem Mengenverhältnis beider Bestandteile verschieden ist. Ähnlich ist es bei *Lipoid-Gelatinegallerten*. (Kolloid-Ztschr. 27. 306—11. Dez. [23/8.] 1920. Halle, Physiolog. Inst.) LIESEGANG.

J. Gadamer, *Über die Cantharolsäure. 9. Mitteilung. Über das Cantharidin.* (Vgl. Arch. der Pharm. 252. 636; C. 1915. I. 146.) Aus dem in Ä. unl. Rückstand von der Darst. des Cantharidindibromids und der Hydrobromcantharolsäure, sowie aus der zur Isolierung der Hydrobromcantharolsäure verwendeten äth. Lsg. wurde in einer Gesamtausbeute von ca. 5% eine neue einbasische, von der Cantharolsäure durch einen Mehrgehalt von H_2O verschiedene Cantharolsäure isoliert. Die vermutete Ggw. einer Lactongruppe konnte durch die ziemlich weitgehende Aufspaltung des Lactonringes beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH allein nicht sicher bewiesen werden, da hierbei auch eine ungesättigte zweibasische Säure entsteht. Durch konz. H_2SO_4 wird die Cantharolsäure in die zweibasische Ätherschwefelsäure verwandelt, die in optische Antipoden spaltbar ist. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wird entsprechend der Äthylenbildung Cantharolsäure erzeugt, was eine dieser Säure ähnliche Konst. der Cantharolsäure bedingt. Bei der Verseifung der Ätherschwefelsäuren wird unter gleichzeitiger Racemisation das Ausgangsmaterial, r-Cantharolsäure, zurückgebildet. Bei der Trennung der Cantharolsäure in optische Antipoden wird aus optisch fast inaktivem Ausgangsmaterial ausschließlich linksdrehende Säure gebildet; diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß die Cantharolsäure an sich asymmetrisch gebaut ist, während das durch Verseifung des Lactons entstehende Hydrat symmetrischen Bau aufweist. Dieses Lacton muß in wss. Lsg. bis zum Gleichgewicht in sein Hydrat übergehen. Die l-Säure vom Lactoncharakter fällt als swl. Brucinsalz in der Hitze aus. Da die eintretende Störung des Gleichgewichts zu einer Rückbildung von r-Lactonsäure aus dem Hydrat führt, die in Lsg. verbleibende d-Lactonsäure ihrerseits beim Übergang in die s. Hydratsäure inaktiv wird, kann allmählich völlige Umwandlung der r-Lactonsäure über das s. Hydrat in die l-Lactonsäure eintreten, was durch den beim Stehen mit überschüssigem KOH rasch vor sich gehenden Übergang der l-Lactonsäure in die racemische Form bestätigt wird. Hierbei tritt gleichzeitig unter dem Einfluß der OH-Ionen durch Abspaltung von H_2O und CO_2 die B. eines amorphen Polymerisationsprod., $C_6H_{12}O_2$, ein. Diese der B. der Cantharolsäure aus dem Dibromid analoge Rk. macht genetische Beziehungen der Cantharolsäure zu dem Dibromid

wahrscheinlich, das durch Hydrolyse in stark saurer Lsg. in Cantharolsäure entsprechend der folgenden Formulierung übergeht:



Daß die verbleibende OH-Gruppe nicht gleichfalls mit der unberührten Carbonylgruppe unter Wasseraustritt ein Lacton bildet, ist durch sterische Hinderung bedingt, da die Voraussetzung für die Transstellung durch die nachgewiesene Symmetrie des in wss. Lsg. anzunehmenden Hydrats ausgeschlossen ist.

Experimentelles. *Cantharolsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$, glasglänzende Krystalle von spitzer Rautenform und erheblicher Härte, F., je nach Dauer des Erhitzens, von 254–256° bis 258–260°; ist gegen Soda-Permanganat beständig; zers. sich teilweise beim Erhitzen mit überschüssigem Alkalihydroxyd. — *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{SO}_8\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. — *l-Cantharolsäureätherschwefelsaures Brucin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SO}_8 \cdot 2\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, feinste Nadeln. — *d-Cantharolsäureätherschwefelsaures Brucin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SO}_8 \cdot 2\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, derbere, zu Drusen angeordnete, fast tafelig ausgebildete Nadeln. (Arch. der Pharm. 258. 171–82. 28/9. 1920. Marburg, Pharm. chem. Inst. der Univ.)

MANZ.

Paul Horrmann, *Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins*. 9. Mit Hans Prillwitz, *Über den Abbau des Pikrotoxinins mit Ozon*. (8. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2107; C. 1916. II. 814.) Bei dem Abbau des Pikrotoxinins mit Ozon entsteht ein n. Ozonid, aus dem durch Spaltung mit k. W. Ameisensäure und ein Dilacton, das *Pikrotoxininon*, erhalten wird, das 2 Hydroxylgruppen, 5 Carbonylgruppen, davon 4 in Form von 2 Lactongruppen, enthält und sich beim Aufbewahren, beim Kochen der wss. Lsg. oder beim Erhitzen auf 195° in *Pikrotoxininon* mit gleicher Verteilung der O-Atome umlagert. Durch Behandlung mit alkoh. Kali konnte aus dem β -Pikrotoxininon kein definierter Körper isoliert werden, dagegen wurde aus α -Pikrotoxininon u. methylalkoh. Kali die *Pikrotoxininonsäure*, aber kein der B. des Halbesters der Pikrotoxinindicarbonsäure aus *Pikrotoxinin* entsprechendes Prod. gewonnen. Durch Einw. von verd. h. Mineralsäuren wird aus dem α - u. β *Pikrotoxininon* durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O die gleiche einbasische *Pikrotoxininonsäure* gebildet. Aus *Pikrotoxinin* und k. konz. HCl wird neben einem als Diphenylhydrazon isolierten Körper eine einbasische, vom isomeren *Pikrotoxinin* durch Unempfindlichkeit gegenüber überschüssigen Alkalien unterschiedene Verb. erhalten, welche sicher eine Lactongruppe enthält und vermutlich mit dem *Pikrotoxid* identisch ist. — Daraus ergibt sich in Verb. mit früheren Resultaten, daß die in der aus dem *Pikrotoxinin* gebildeten *Pikrotoxininsäure* vorhandene und infolgedessen auch in dem *Pikrotoxin* selbst anzunehmende Doppelbindung endständig ist; die bei der Zerlegung des *Pikrotoxininsäureozonids* resultierende Ketonensäure, die *Pikrotoxinonsäure*, enthält die Carbonylgruppe in ringförmiger Bindung, da bei der Oxydation mit HNO_3 die Anzahl der C-Atome dieselbe bleibt, u. die Oxydation gleichzeitig an dem Carbonyl angreift. Aus der dem *Pikrotoxinin* analogen Umlagerung des *Pikrotoxininons* ist zu folgern, daß die Methylengruppe auch im *Pikrotoxinin* an dem Ringsystem haftet.

Experimentelles. *Pikrotoxininozonid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_9$, amorphe, weiße Krusten aus Essigester. — α -*Pikrotoxininon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; glänzende Nadeln aus W., ll. in Aceton, Essigester, 50%ig. Essigsäure und Eg., l. in W. 1 : 30, unl. in Bzl.,

Toluol, Lg., Chlf. u. Ä.; verwittert an der Luft, spaltet bei 120° W. ab, schmilzt bei 145°, wird bei 180° wieder fest, zers. sich bei 220–242°. Die wss. Lsg. färbt sich beim Kochen durch B. von Pikrotoxininon gelb. — α -Pikrotoxininonsemicarbazon, $C_{14}H_{14}O_6$: $NNHCONH + H_2O$, weiße Blättchen aus wss. A., ll. in A. und Methylalkohol, wl. in Aceton, Essigester, W., unl. in Ä., Bzl., Lg., Toluol, zers. sich bei 230°. — α -Pikrotoxininonphenylhydraton, $C_{14}H_{14}O_6$: $NNHC_6H_5$, feine, weiße Nadeln aus A., ll. in Aceton, wl. in Essigsäure, A., Methylalkohol, Essigester, W., unl. in Bzl., Toluol, Lg., Chlf. und Ä. — β -Pikrotoxininon, $C_{14}H_{14}O_7$, derbe, prismatische, farblose Krystalle, zers. sich, ohne zu schm., bei 252–253°; ll. in A., Methylalkohol, Essigsäure, Eg., wl. in Essigester, Ä., Chlf., Toluol, Lg., Bzl.; $[\alpha]_D = +2^\circ 29'$. — β -Pikrotoxininonphenylhydraton, $C_{14}H_{14}O_6$: $NNHC_6H_5$, flockiger, schwach gelb gefärbter Nd., zers. sich bei 273°, unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — β -Pikrotoxininonsemicarbazon, $C_{14}H_{14}O_6$: $NNHCONH_2$, weißer, flockiger Nd., $+ H_2O$, weißer, körniger Nd. aus A., l. in Methylalkohol, Essigsäure, Eg., unl. in Aceton, Essigester, Ä., Chlf., Lg., Toluol, Bzl., PAe. — β -Pikrotoxininonoxim, $C_{14}H_{14}O_6$: NOH , körniger Nd., farblose, würfelähnliche Krystalle aus A., wl. in Essigester, Aceton, unl. in Ä., Chlf., Bzl., Toluol, Lg. — Phenylhydraton der α -Pikrotoxininondicarbonsäure, $C_{14}H_{18}O_8$: $NNHC_6H_5$, flockiger, gelber Nd., l. in Alkalien, wl. in A., Methylalkohol, W., Essigester, Aceton; zers. sich bei 220°. — Phenylhydraton der β -Pikrotoxininondicarbonsäure, $C_{14}H_{18}O_8$: $NNHC_6H_5$, rötlichgelber Nd., feine, schwach rötlich gefärbte Nadeln aus A., ll. in A., Methylalkohol, Aceton, Eg., wl. in Essigester, unl. in Ä., Chlf., Bzl., Toluol, Lg.; zers. sich bei 140–141°. — Ag-Salz, $C_{14}H_{16}O_8Ag_2$, färbt sich an der Luft dunkel. — Phenylhydratinderivat, $C_{16}H_{16}O_8N_4$, aus der bei der Einw. von konz. HCl in der Kälte auf Pikrotoxinin erhaltenen Mutterlauge durch Ausäthern, amorphe, klebrige M., bezw. leichter, flockiger Nd., l. in A., Methylalkohol, wl. in Essigester, Aceton, unl. in W., Ä., Chlf., Toluol, Lg.; zers. sich bei 163°. — Verb. $C_{15}H_{16}O_8$, aus Pikrotoxinin durch Behandlung mit konz. HCl. Ausbeute 50%, l. in viel A. und h. Alkalien, zers. sich bei 320°. — Ag-Salz, $C_{16}H_{17}O_8Ag$, flockiger, leicht gelb gefärbter Nd. (Arch. d. Pharm. 258. 200–26. 28/9. [17/7.*] 1920. Kiel, Univ.) MANZ.

E. Biochemie.

Lo Priore, Giuseppe Cuboni. Nachruf. (Staz. sperim. agrar. ital. 53. 420. 1920.) GRIMME.

B. Ganszyniec, Die biologische Grundlage der jonischen Philosophie. Vf. sucht die überlieferten Thesen der jonischen Philosophen THALES, ANAXIMANDER und ANAXIMENES als biologische Anschauungen zu deuten. (Arch. f. Gesch. d. Naturw. u. Technik 9. 1–19. Dez. 1920. Posen) SPIEGEL.

A. S. Loevenhart, Beiträge der Chemie zu den Lebenswissenschaften. Vf. bespricht die Wichtigkeit der Chemie bei den Fragen der Oxydationsvorgänge für Biologie und Medizin, das Wesen von organischen Peroxyden u. Peroxydasen, die Entw. der modernen Chemotherapie u. den Einfluß der Chemie bei medizinischen Unters. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 1122–24. Nov. [6/9.*] Madison [Wisconsin], Univ.) GRIMME.

G. André, Über die Exosmose der sauren und zuckerhaltigen Prinzipien der Orange. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 126 und 292. — C. 1921. II. 39.) Die Zucker- und Citronensäure diffundieren mit gleicher Geschwindigkeit durch die Zellmembran in reines W. Das Verhältnis Saccharose:reduzierenden Zuckern wächst unwesentlich durch geringe Inversion während der Diffusion. Mit steigender Verdünnung nimmt die Hydrolyse ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1199 bis 1201. 17/5. 1920.) A. MEYER.

Runar Collander, Versuche zum Nachweis elektroosmotischer Vorgänge bei der

Plasmolyse. Bei den Epidermiszellen von *Rhoeo discolor* kommen bei der Einw. von H-, Al- oder La-Ionen keine merklichen Steigerungen des osmotischen, bezw. elektroosmotischen W.-Anziehungsvermögens vor, wie man sie bei roten Blutkörperchen beobachtet hat. Die bei Anwendung von Membranen aus totem Material beobachteten Abweichungen von den Gesetzen VAN'T HOFFS werden beim Experimentieren mit lebenden Plasmamembranen vermißt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 224—34. 21/12. [21/9.] 1920. Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Kurt Noack, *Der Betriebsstoffwechsel der thermophilen Pilze.* Die Unterss. wurden hauptsächlich mit *Thermoascus aurantiacus* angestellt. — Die Best. des Atmungsstoffwechsels zeigte, daß diejenigen thermophilen Pilze, die eine den anderen Pilzen überlegene Wachstumsgeschwindigkeit besitzen, auch einen erhöhten Stoffwechsel haben, die langsamer wachsenden aber nicht. Aber die Atmungsenergie bleibt relativ zur Temp. geringer, als zu erwarten war. Durch den ökonomischen Koeffizienten wurde festgestellt, daß bei Ernährung mit Glucose als einziger C-Quelle 55% Zucker in Pilzsubstanz umgesetzt und 45% im Betriebsstoffwechsel verbraucht werden. Dies Verhältnis entspricht demjenigen der nicht thermophilen Pilze. Also wird nichts von dem gebotenen C direkt zur Wärmeentw. verbraucht. Vf. hat schon früher berichtet, daß die vegetativen Teile der thermophilen Pilze gegen Abkühlung unter ihr Wachstumsminimum (21—35°) eine verschiedene Resistenz besitzen, und zwar derart, daß eine Spezies um so schneller abstirbt, je tiefer die Temp. gewählt wird, und zwar zunächst die Hyphen. Die Atmung nimmt in konstanter subminimaler Temp. rasch ab, der Atmungsquotient CO₂:O₂ wird durch die Abkühlung nicht verändert. Im Gegensatz zu *Aspergillus niger* vermag *Thermoascus* sich schnell auf chemisch verschiedene Nährstoffe einzustellen. — Die Unterss. in O₂-armer und freier Atmosphäre zeigten, daß das vegetative Mycel vollkommenen Sauerstoffzug 8 Tage lang erträgt, allerdings hört dabei das Wachstum auf, und die Atmungsenergie wird stark herabgesetzt. Bei Wiedereintritt von Sauerstoff tritt eine starke Erhöhung des Atmungsquotienten auf. Die Atmungsgröße wird dauernd herabgesetzt und nimmt erst durch den Zuwachs neuer Hyphen wieder zu. Der Sauerstoffzug bringt die selben zum raschen Absterben. (Jahrb. f. wiss. Botan. 59. 413—66. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 40—41. Ref. v. GRAEVENITZ.) SPIEGEL.

Rose Stoppel, *Die Pflanze in ihrer Beziehung zur atmosphärischen Elektrizität.* Abgeschnittene Sprossen von *Aesculus* zeigten mit wachsender Ionisierung der Luft Steigerung, *Phaseolus multiflorus* Hemmung der Atmung, andere Objekte keine eindeutige Änderung. (Ztschr. f. Botanik 12. 529—75. 1920. Hamburg, Inst. f. allg. Bot.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 36. Ref. NATHAN-SOHN.) SPIEGEL.

E. A. B. F. Baudet, *Eine praktische Methode, die Virulenz der Bakterien zu erhalten und deren Lebensdauer auf künstlichen Nährböden zu verlängern.* Mit Hilfe des von UNGERMANN (vgl. Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt 51. 114; C. 1919. I. 476) angegebenen Verf. hat Vf. den Bacillus der hämorrhagischen Septikämie, sowie den Bac. nephritidis equi (Bac. pyosepticus), die auf gewöhnlichem Nährboden schlecht züchtbar sind, bezw. ihre Virulenz rasch verlieren, lange Zeit voll virulent erhalten. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 28. 623—24. 25/12. 1920. Utrecht, Tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

T. J. Mackie, *Variation der Agglutinabilität von Bakterien bei Variation ihrer kulturellen Merkmale.* Bac. vesiculosus konnte durch Zusatz von 0,06 ccm Brillantgrünlg. 1:10000 zu 5 ccm Nähragar in den Wachstumserscheinungen modifiziert werden, so daß sich zwei Abarten bildeten. Diese zeigten gegenüber Kaninchen-

immunsrum auch veränderte Agglutinierbarkeit, teils wesentlich gesteigerte, teils abgeschwächte. — *Colistämme* zeigten in Brillantgrünnährboden auch meist Variationen (zarte Kolonien), die aber meist schon in der nächsten Generation zurückschlügen. (Brit. Journ. of exp. Pathol. 1. 213—17. 1920. Univ. of Capetown; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 123. Ref. SCHNITZER) SPIEGEL.

Albert Calmette, *Die Ultramikroben*. Zusammenfassende Besprechung. (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 543—48. Okt. 1920. Paris, Inst. PASTEUR.) MANZ.

Hugo Schulz, *Über periodische Chininwirkung*. Die Kurve des Gärungsdruckes gärender Zuckerlsgg. verläuft unter Einfluß verd. Chininlsgg. (1:250 bis 1:300) stets niedriger als n. und mit deutlicher Periodizität (Phasen negativen Druckes). (Zentralblatt f. Physiol. 34. 415—19. 1920. Greifswald, Pharmakol. Inst. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 151. Ref. GRIESBACH) SPIEGEL.

Köhler, *Die kulturellen Eigenschaften der verschiedenen Pseudomilzbrandbacillen unter besonderer Berücksichtigung ihres Vorkommens im Fischmehle*. Es wurden aus 10 verschiedenen Fischmehlen 8 zwar artgleiche, aber in ihrem Verh. hinsichtlich der bakteriologischen Untersuchungsmethoden wesentlich verschiedene Pseudomilzbrandtypen festgestellt. Diese werden an Hand von Abbildungen beschrieben. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 25—30. 15/1. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) BO.

4. Tierphysiologie.

A. Pütter, *Der Hungertod*. Der Hungertod pflegt bei Säugetieren einzutreten, wenn das Körpergewicht etwa um 40—50% abgenommen hat, wobei der Bestand an verbrennbaren Stoffen noch erheblich stärker, mindestens wohl um 50—60% reduziert ist. Nicht der Mangel an Material für die physiologische Verbrennung, sondern die Entstehung schädlicher Stoffwechselprod., welche nicht unschädlich gemacht oder ausgeschieden werden können, bedingt den Hungertod. Vom Standpunkt der vergleichenden Physiologie und den Erfahrungen bei Tieren müßte der Mensch 50—100 Hungertage ertragen können. Der Bürgermeister von Cork ist im Gefängnis gestorben, nachdem er 75 Tage gehungert hatte, am 71. Tage hatte er das Bewußtsein verloren. (Naturwissenschaften 9. 31—35. 14/1. Bonn.) ARON.

Icile G. Macy und Lafayette B. Mendel, *Vergleichende Studien über den physiologischen Wert und die Giftigkeit von Baumwollsamem und einigen seiner Produkte*. Die bei Tieren auftretenden Gesundheitsschädigungen nach Verfütterung von Baumwollsamem hat man auf Cholin, Betain oder Eiweißabbauprod., Toxine n. Aa. geschoben. Die an Meerschweinchen, Kaninchen und Tauben ausgeführten, sehr eingehenden Verss. ergaben, daß unzerkleinerter Samen („Kernels“) von ihnen nicht zerkaut werden können, so daß sie selbst bei Melasse- und Kohlbeigabe zugrundegehen. Selbst weißen Mäusen geht es ebenso. Aber auch nach Fütterung mit Baumwollsamemehl nehmen Kaninchen und Meerschweinchen rapid, Tauben und Mäuse langsamer an Gewicht ab. Sie verlieren die Freßlust, bekommen struppiges Fell, ungleichmäßige Atmung, werden schwach. Das rechte Herz zeigt sich erweitert, und Blutüberfüllung im Cavasystem. Der Darm ist gerötet oder auch leicht zerreiblich. — Erhitzen des Baumwollsamens 4 Stdn. im Autoklaven bei hohem Druck in feuchter Luft beseitigt die Giftigkeit zum größten Teil. Ä.-Extraktion ist unwirksam. Die Ursache der Gesundheitsschädigung ist nicht Calciummangel und Hunger, auch nicht Avitaminose: Denn die Symptome treten bei Anwesenheit von Vitaminen auf, weiße Mäuse vertragen die Baumwollsamemehlkost über 6 Monate, Tauben genesen durch für andere Tiere giftigen Samen von Polyneuritis durch Vitaminmangel in 2—5 Tagen; Hefe beseitigt die Giftwrg. des Baumwollsamemehls nicht. — Die Jungen von weißen Mäusen, die 2% Butterfett, 4% anorganische Salze und 50% Baumwollsamemehl bekommen, sind schwächlich

und nicht n. generationsfähig. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 345—90. Dez. [2/8.] 1920. New Haven, YALE Univ.) MÜLLER.

Erich Müller, *Über den Wert der pflanzlichen Nahrungsmittel, im besonderen der Mohrrüben, für die Ernährung des Kindes.* Pflanzliche Nahrungsmittel, im besonderen grüne Gemüse und Obst, verdanken ihren Wert für die Ernährung wesentlich Stoffen, die nicht Energiespender sind (Mineralstoffen, Ergänzungsstoffen, Chlorophyll, Xanthophyllen, Carotinoiden mit ihren Pyrrolderivv.). Das vielfach geübte Schälen der Früchte entfernt gerade Teile, die Sitz solcher Stoffe sind; auch in Brühwasser gehen solche ein, und auch die übliche Herst. der Konserven schädigt den Nährwert. Als bemerkenswerter Fortschritt wird die Herst. von Mohrrübenextrakt nach ARON (vgl. Monatsschr. f. Kinderheilk. 15. 561; C. 1920. I. 782) bezeichnet. Vf. glaubt, einen fördernden Einfluß dieses Extraktes auf die Entw. und das Gedeihen der Kinder beobachtet zu haben. (Med. Klinik 16. 1025 bis 1027. 1920. Berlin-Rummelsburg, Städt. Waisenhaus; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 46. Ref. ARON.) SPIEGEL.

F. Göppert, *Bekämpfung der Hungerschädigung bei der manifesten Intoxikation.* Nach Milchzucker- und Maltoseklystieren erschien bei älteren Säuglingen kein Zucker im Harn, diese Disaccharide wurden also vor der Resorption genügend gespalten. Am besten bewährte sich für Ernährung auf diesem Wege Maltose. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 18. 483—87. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 49. Ref. ARON.) SPIEGEL.

A. M. Snell, Frances Ford und L. G. Rowntree, *Untersuchungen über den Grundumsatz.* Kurz vor der Menstruation tritt häufig eine Steigerung des Grundumsatzes auf, oft auch während der Menstruation, die von einer Verminderung gefolgt ist. Bei Kretinismus und Myxödem ist der Grundumsatz stets herabgesetzt, bei BASEDOWscher Krankheit und thyreotoxischen Zuständen stets gesteigert. 22 Fälle von Kropf ohne Allgemeinerscheinungen ließen keine Abweichung im Grundumsatz erkennen. In 5 Fällen von Diabetes insipidus und in 2 Fällen von FRÖHLICHscher Krankheit war keine eindeutige Änderung des Stoffwechsels festzustellen. Auffällig niedrige Werte wurden bei fastenden Diabetikern festgestellt; bei Verabreichung einer calorienreichen Kost stieg mit dem Gaswechsel auch die Pulsfrequenz. Unter Einfluß von KJ wurde bei n. Schilddrüse keine Veränderung festgestellt, trotzdem sogar Erscheinungen von Jodismus aufgetreten waren, während 4 Fälle mit leichter Vergrößerung der Schilddrüse mit erheblicher Stoffwechselsteigerung (20% und mehr) reagierten. Bemerkenswert ist ein Fall, in dem nach J-Darreichung thyreotoxische Erscheinungen auftraten, die auch durch Entfernung eines Schilddrüsenlappens nicht völlig zu beseitigen waren. Na-Kakodylat war bei einigen Basedowkranken ohne jeden Einfluß auf den Stoffwechsel (scheint auch sonst bei dieser Krankheit wirkungslos zu sein). Auch NaCN war, wenigstens bei 3 mg 2—3 mal täglich, bei 22 Basedowkranken wirkungslos, was Stoffwechsel und andere Krankheitserscheinungen betrifft. Gewaltige Stoffwechselsteigerungen wurden bei Myxödemkranken durch Thyroxin (5 mg in mehrtägigen Zwischenräumen) hervorgerufen. (Journ. of the Amer. med. Assoc. 75. 515—23. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 53. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

William H. Porter, *Behandlungsmittel der sinkenden Alkalinität des Körpers.* Vf. nimmt die Hauptrolle für Aufrechterhaltung der Rk. für die Phosphate in Anspruch und empfiehlt, bei Acidose Liquor calcis mit Natriumphosphat anzuwenden. (Med. rec. 98. 471—75. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 51. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

Gustav Kollmann, *Über die Beziehungen der Harnsäureausscheidung zur Durchblutung des Pfortadergebietes.* Die Behauptung von ABL, daß die Harnsäureausscheidung dem Durchblutungsgrade des Darmes parallel gehe, konnte bei der

Nachprüfung nicht bestätigt werden. (Wien. med. Wchschr. 70. 1967—69. 13/11. 1920. Wien, Physiolog. Univ.-Inst.)

BORINSKI.

Serge Tchahotine, *Lokalisierte Wirkung ultravioletter Strahlen auf den Kern des Seeieles durch mikroskopische Radiopunktion*. Mit Hilfe mkr. Radiopunktion kann man durch Wrkg. eines sehr feinen Bündels ultravioletter Strahlen (Durchmesser $5\ \mu$ und weniger) den Kern eines in Teilung befindlichen Seeieles verletzen; die weitere Zellteilung hört dann sofort auf. Um die Strahlenwrkg. ausschließlich auf den Kern zu lokalisieren, muß man das Ei in ein überschüssige Ca-Ionen enthaltendes Milieu bringen; hierdurch wird die Protoplasmamembran des Eies stabilisiert und gegen die Strahlenwrkg. geschützt. (C. r. soc. de biologie 83. 1593—95. 19/12.* 1920. Monaco, Oceanographisches Museum.)

ABON.

Richard Stephan, *Über die Steigerung der Zellfunktion durch Röntgenenergie*. Während die Steigerung des Fibrinfermentes in der Blutfl. durch Tiefenbestrahlung der Milz (vgl. Münch. med. Wchschr. 67. 309; C. 1920. I. 846) sich sowohl auf den thermolabilen wie auf den hitzebeständigen Anteil erstreckt, kann mit der gleichen Röntgenenergie von allen anderen Stellen des Organismus, an denen größere Capillarpartien im Bestrahlungsfelde liegen, nur eine Steigerung des ersten bewirkt werden. Die Röntgenenergie wirkt also als spezifischer Funktionsreiz auf das Pulpagewebe der Milz. — In 3 Fällen von Glomerulonephritis mit Oligurie wurde durch die Reizbestrahlung des Nierenparenchyms mit einer Tiefendosis, die höchstens $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ der Epithelreizdosis für die Haut betrug, in einigen Stunden die Diurese in Gang gebracht. Vf. nimmt an, daß die mangelhafte Ausscheidung harnfähiger Stoffe bei akuter Nephritis durch eine entzündliche Hemmung der Epithelfunktion bedingt ist, und daß der „Röntgenimpuls“ diese entzündliche Zellfunktionslähmung zu überwinden vermag. — Bei Diabetesfällen wurde nach Reizbestrahlung des Pankreas im unmittelbaren Anschluß an die Strahlenwrkg. eine Verminderung der Zuckerausscheidung und als Spätwrkg. eine allmählich zunehmende Erhöhung der Kohlenhydrattoleranz beobachtet. — Auch das Problem der Röntgentherapie der Tuberkulose kann nach Vf. nur gel. werden durch Applikation jener kleinsten Strahlenmenge, die noch eben mit Sicherheit den Zellfunktionsreiz für die Bindegewebszelle auslöst; auch hier wird angenommen, daß der Röntgenimpuls die Funktion der epitheloiden Zellen steigert und damit Veranlassung gibt zu einer Steigerung im Ablauf der Naturheilung der tuberkulösen Infektion. — Auf das Carcinom wirken Reizdosen bei Unterdosierung nicht wachstumsfördernd, sondern die Folgeerscheinungen werden so ausgelegt, daß eine erhöhte funktionelle Tätigkeit der Carcinomzelle supponiert wird, welche durch den Strahlenimpuls primär ausgelöst ist und durch Summierung der örtlichen und allgemeinen Carcinomwrkg. zu einem beschleunigten Ablauf der Carcinomerkrankeung führt. Danach hätte auch für die Carcinomzelle die STEPHANSche Theorie des „Strahlenfunktionsreizes“ Geltung. Bei der Tiefentherapie der Neoplasmen glaubt Vf., den funktionssteigernden Impuls auf die Bindegewebszelle für die Erhöhung der Abwehrfähigkeit des Bindegewebes gegenüber den Carcinomen verantwortlich machen zu dürfen. (Strahlentherapie 11. 517—62. 1920. Frankfurt a. M., St. Marienkrankenh.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 12. Ref. LÜDIN.) SP.

David Marine und O. P. Kimball, *Vorbeugung gegen den einfachen Kropf beim Menschen*. 4. Mitteilung. Von mit täglich 2 mg NaJ je 2 Wochen im Frühjahr und Herbst behandelten Schülern bekamen innerhalb 30 Monaten nur 0,2% Schilddrüsenvergrößerung, von Unbehandelten 27,6%. Bestehende Vergrößerungen zeigten bei den mit J behandelten Kindern viel häufiger Abnahme als bei anderen. (Arch. of intern. med. 25. 661—72. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 81. Ref. GROLL.)

SPiegel.

Leo Loeb, *Studien über die kompensatorische Hypertrophie der Schilddrüse*.

IV. *Der Einfluß des Jods auf die Hypertrophie der Schilddrüse.* Im Gegensatz zu der Wrkg. des J bei gewöhnlichem Kropfe, wo es die Hypertrophie der Schilddrüse einschränkt, scheint es die kompensatorische Hypertrophie nach partieller Exstirpation der Schilddrüse zu fördern. Ferner weisen die Versuchsergebnisse auf einen Zusammenhang zwischen der kompensatorischen Hypertrophie und der Temp. hin. (Journ. of med. res. 41. 481—94. 1920. St. Louis, Washington Univ. school of med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 80—81. Ref. HARMS.) SP.

F. Zuckmayer, *Über die Ausscheidung der Kieselsäure durch den Harn nach Eingabe verschiedener Kieselsäurepräparate.* Gegeben wurden folgende Präparate: 1. Kieselsäuretek aus Herba Equiseti, Galeopsidis und Polygoni. — 2. Frisch bereitete kolloidale Kieselsäurelsg. — 3. Kolloidales Kieselsäureamylodextrin. — 4. Kolloidales Kieselsäureeiweiß. — 5. Kolloidales Kieselsäurecaseinmetaphosphat. Am schnellsten und in größter Menge erschien im Harn die Kieselsäure von 2 (die Ausscheidungswerte bei den anderen sind nur ca. $\frac{1}{2}$ so groß), dann die von 1 u. 4. Gleichzeitige Kalkgabe setzte die Kieselsäureausscheidung herab. (Therapie d. Gegenwart 61. 344—50. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 147—48. Ref. v. KRÜGER.) SPIEGEL.

Léon Blum, *Untersuchungen über die Bedeutung der Alkalisalze in der Pathogenese der Ödeme. Die diuretische Wirkung des Kaliumchlorids.* Die B. von Ödemen bei schwerem Diabetes nach Darreichung von NaHCO_3 wird erörtert. Vf. stimmt der Ansicht zu, daß es sich dabei nicht nur um Na-Wrkg. handelt, das Dicarbonat vielmehr als solches eine Rolle spielt. Ödem tritt regelmäßig erst auf, wenn der Harn amphoter oder alkal. geworden ist. Zugleich wird die Ausscheidung von Cl vermindert, so daß Vf. von einer durch NaHCO_3 verursachten „Nierensperre“ spricht. Mit KHCO_3 wird B. von Ödem u. Cl-Retention nicht oder jedenfalls nur in ungleich schwächerem Grade erreicht; es konnte sogar dadurch die durch NaHCO_3 gehemmte Ausscheidung des Cl in wenigen Stdn. wieder in Gang gebracht werden. — KCl ist ein ausgezeichnetes Diureticum bei Herzfehlern, bei Hypertonien mit labilem Herzen aber kontraindiziert. (Presse méd. 28. 685—88. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 47—48. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

A. Drzewina und G. Bohn, *Wirkung des kolloidalen Silbers auf die Fortpflanzungsorgane und die ersten Entwicklungsstadien beim Seeigel.* Unbefruchtete Eier sind gegen Zusatz des kolloidalen Ag (1 Tropfen auf 25 cem Meerwasser) viel weniger empfindlich als der Samen, welcher schon nach 5 Stdn. seine Befruchtungsfähigkeit durch das Ag verliert. Noch empfindlicher sind in Teilung befindliche Eier und Embryonen, und zwar um so mehr, je fortgeschrittener die Entw. ist. (C. r. soc. de biologie 83. 1600—2. 18/12.* 1920.) ARON.

Heinz, *Intravenöse Injektion von Elektroferrol zur Bildung von unspezifischen Abwehrstoffen.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. 67. 1314; C. 1921. I. 188.) Die Anwendung des Mittels kann auch subcutan erfolgen (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 46. 674; C. 1920. III. 319.) Sie kommt weniger zur Bekämpfung ausgebrochener Infektionen, als prophylaktisch in Betracht. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1437. 28/12. 1920. Erlangen. Pharmakolog. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Howard W. Haggard, *Die anästhesierenden und krampfauslösenden Wirkungen von Gasolindampf.* 2—2 $\frac{1}{2}$ % Gasolin neben hohem Sauerstoffgehalt erzeugen schon Benommenheit und sind nicht atembar. Verss. an Hunden zeigten eine Ä.-ähnliche Wrkg., aber mit viel stärkeren Krampferscheinungen infolge Hirnrindenreizung. Die Spanne zwischen dem Excitations- und tiefem Narkosestadium ist sehr eng. CO ist dabei nicht im Spiel. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 401—4. Dez. [28/8.] 1920. YALE Univ. School of Medicine.) MÜLLER.

Raphael Isaacs, *Akute Methylalkoholvergiftung.* Beschreibung des Symptomenbildes, das auf Schädigung der Medulla oblongata und des autonomen kranialen,

unter Umständen auch sakralen Systems beruht. Die Widerstandskraft gegen Holzgeist ist individuell verschieden. In der Annahme, daß es sich um Säurevergiftung durch entstehende Ameisensäure handelt, wird Behandlung mit NaHCO_3 , innerlich, bei Koma intravenös empfohlen. (Journ. of the Americ. med. assoc. 75. 718—21. 1920. Cincinnati, Univ.; Gen. Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 155. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

P. M. Mattill, Katherine Mayer und L. W. Sauer, *Der Einfluß intravenöser Einspritzungen von Akaziengummi-Traubenzuckerlösungen auf die Harnabsonderung und das Blutvolumen von Kaninchen*. Während nach intravenöser Zufuhr von 7 g Traubenzucker pro kg und Stde. das Blutvolumen in $2\frac{1}{2}$ Stdn. bis $2\frac{4}{10}$ abnimmt, ändert es sich nach Zugabe von 6% Akaziengummi kaum oder nimmt ein wenig zu. Im ersten Fall besteht starke Diurese, im zweiten kaum. Bei $12\frac{2}{10}$ Gummii ist das Volumen des Blutes oft deutlich (bei $50\frac{2}{10}$) erhöht, die Nierentätigkeit ist sehr schwach. 3% Akaziengummi vermögen schon trotz Traubenzuckerdiurese das Blutvolumen konstant zu erhalten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 391—400. Dez. [16/8.] 1920. Chicago, Childrens Memorial Hospital.) MÜLLER.

H. G. Weiskotten, C. B. F. Gibbs, E. O. Boggs und E. R. Templeton, *Die Wirkung des Benzols. VI. Benzoldampfleukopenie beim Kaninchen*. In einem Luftstrom von 71,4 Litern mit ca. 16,6 ccm Bzl.-Dampf pro Stunde gehaltene Kaninchen zeigten nach 1—5 Tagen Fallen der Leukocytenzahl, nach 3—9 Tagen ein Minimum, einige Tage nach Schluß der Behandlung Wiederanstiegen, ohne daß aber der ursprüngliche Stand wieder erreicht wurde. Die Abnahme der weißen Elemente geschieht vor allem auf Kosten der Lymphocyten, und auch bei der bleibenden Leukopenie fehlen im wesentlichen diese Zellen. Die Abnahme der roten Blutkörperchen ist gering u. nicht charakteristisch; bald nach Aussetzen der Benzoleinatmungen tritt vollständige Regeneration ein. (Journ. of med. res. 41. 425—38. 1920. Syracuse, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 150. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Rudolf Jaffé, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung langdauernder Anilinhalationen*. Mäuse, Ratten und Kaninchen, mehrere Monate Dämpfen von Anilin, Toluidin, Naphthylamin ausgesetzt, starben meist infolge entzündlich eitriger Prozesse in der Lunge. Im Herzen und an den Nieren, vor allem an der Leber fleckweise Verfettung, in Leber Bilder, die auf Nekrose u. Bindegewebsvermehrung schließen lassen, in der Harnblase niemals Tumoren. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 31. 57—63. 1920. Frankfurt a. M., SENCKENBERG. pathol. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 150—51. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Reginald St. A. Heathcote, *Die Wirkung von Kaffein, Theobromin und Theophyllin auf das Säugetier- und Batrachierherz*. Am isolierten Froschherz wirkt Theophyllin 1:5000 bis 1500, Kaffein 1:100—400 tonussteigend. Bei schwächeren Lsgg. tritt Zunahme der Exkursionen ein, die bei Theobromin allein beobachtet wurde. Nur nach Kaffein steht das Herz in Systole still. Am Kaninchenherzen wird bei allen Erweiterung der Coronargefäße festgestellt, die nicht etwa allein von veränderter Herzfüllung abhängt, sondern aktiv vasodilatatorischer Art ist. Theobromin wirkt am stärksten, Kaffein am schwächsten erweiternd. Theobromin ist also bei Angina pectoris am empfehlenswertesten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 327—44. Dez. [29/5] 1920. Oxford, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

J. Voigt, *Zur Frage der Protoplasmaaktivierung*. Nach intramuskulärer Injektion eines kolloiden Silbers, das durch Zusatz eines organischen Schutzkolloids reichlich gegen die ausflockende Wrkg. der Elektrolyte der Körpersäfte gesichert sein sollte, findet sich noch nach 1 Woche die Hauptmenge an der Injektionsstelle, und nur geringe Spuren in den inneren Organen. Es ist möglich, daß man dem Gewebereiz und der dadurch bedingten Leukocytose die zuweilen gute therapeu-

tische Wrkg. zuschreiben muß. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die parenteral zugeführten *Eiweißkörper* rein kolloidchemisch mit den Kolloiden des Bluts reagieren, und daß Erfolg oder Mißerfolg allein durch das Eintreten oder Ausbleiben dieser Rk. bedingt wird. (Kolloid-Ztschr. 27. 175—77. Okt. [3/6.] 1920. Göttingen.) LIES.

Samuel A. Levine und T. Donald Cunningham, *Die therapeutische Wirksamkeitszone intravenös verabreichter Digitalis bei Katzen*. Bei verschiedenen Digitalispräparaten (Digitalispulver nach PRATT, SQUIBBS Digitalispulver und SQUIBBS Digitalistinktur) beträgt das Verhältnis der niedrigsten wirksamen zur minimalen tödlichen Dosis durchschnittlich 48%. Die einzelnen Präparate unterscheiden sich bzgl. der Schnelligkeit ihrer Wrkg. nicht wesentlich untereinander und von Strophanthin. (Arch. of intern. med. 26. 293—96. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 153. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

Henri Leclerc, *Die Passionsblume*. Vf. bespricht die früheren und jetzigen vulgären Anschauungen über die heilkräftige Wrkg. der Passionsblume und hat nach eigenen Erfahrungen festgestellt, daß der weingeistige, aus der frischen, im Augenblick der Blüte im Mai gesammelten *Passiflora incarnata* hergestellte Auszug in Mengen von 30—50 Tropfen pro Tag eine beruhigende Wrkg. übt. (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 548—53. Okt. 1920.) MANZ.

Emil Aberhalden und Ernst Gellhorn, *Studien über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Stoffe mit spezifischer Wirkung*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 182. 23; C. 1920. III. 567.) Berichtigung einiger im Referat nicht enthaltenen Druckfehler. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 324. 21/12. 1920.) SP.

D. I. Macht und S. Matsumoto, *Physiologische und pharmakologische Untersuchungen über die Prostata-drüse*. II. *Die Wirkung von Prostataextrakten auf ausgeschnittene Harn- und Geschlechtsorgane*. (I. vgl. MACHT, Journ. of urol. 4. 115; C. 1920. III. 754.) Die Prostataextrakte wurden aus Drüsen vom Widder, Hund, Stier, Ochsen, aus n. und hypertrophischen menschlichen Drüsen durch Ausziehen des zerkleinerten Materials (frisch oder getrocknet) mit physiologischer NaCl-Lsg. dargestellt; in einigen Fällen wurde auch der in W. aufgenommene Rückstand von A.-Auszügen verwendet. Die Wirksamkeit dieser Extrakte wurde geprüft an Blase, Ureter, Uterus, Tube, Samenleiter und Samenblase von Ratten, Meerschweinchen, Schweinen, Kaninchen, Hund, Katzen. Alle Organe wurden durch alle Extrakte im Sinn einer Tonussteigerung und Vermehrung der Kontraktionen beeinflusst, der Erfolg hängt aber von der Art des Organs und der Tierart, von der Organ und Extrakt gewonnen sind, ab. Am leichtesten erregt werden Uterus und Tuben; dann folgen in abnehmender Reihe Blase, Ureter, Samenleiter und Samenblase. Da namentlich der Uterus durch Extrakte aus fast jeder Drüse erregt werden kann, sprechen die Ergebnisse der Unterss. nicht für die Annahme einer inneren, den Tonus und die Kontraktionen der Blase beherrschenden Sekretion der Prostata. (Journ. of urol. 4. 255—63. 1920. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ; JAMES BUCHANAN Brady urol. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 83—84. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Hermann Wintz, *Die physiologisch-chemische Wirkung des Follikel-saftes*. Spezifische „Hormon“-Wrkg. haben von allen Extrakten aus dem Corpus luteum nur die zwei vom Vf. hergestellten, *Luteolipoid* und *Lipamin*. Das erste wird aus Corpus luteum älteren Stadiums, das letztere aus frisch gebildetem dargestellt (vgl. SEITZ u. WINTZ, D. R. P. 320857; C. 1920. IV. 263.) Der Blutdruck wird von beiden Präparaten nicht beeinflusst; auch sonst sind keine Allgemeinwrkgg. vorhanden. Luteolipoid verkürzt die Gerinnungszeit des Blutes, besonders deutlich bei kastrierten Tieren, die eine verlangsamte Blutgerinnung zeigen. Entgegengesetzt wirkt Lipamin; die Wrkgg. beider Stoffe sind von erheblicher Dauer (fast 1 Tag). Lipamin hat einen ausgesprochenen wachstumsfördernden Einfluß auf den Kaninchenuterus;

die Schleimhaut des Scheideneinganges wird aufgelockert und verfärbt. Am Menschen wirken beide Präparate entsprechend auf die Menstruation: Luteolipoid vermindert die Stärke der Regel, ist aber bei anderen Uterusblutungen wirkungslos; es wirkt also auf dem Umweg über die Ovarien durch Beeinflussung der inneren Sekretion dieser Drüsen. Lipamin vermag bei Amenorrhoe die Menstruation wieder herbeizuführen. (Arch. f. Gynäkol. 113. 457—71. 1920. Erlangen, Univ.-Frauenklinik; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 85. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

David I. Macht, Y. Satani und Ernest O. Swartz, *Studien über die antiseptische Wirkung gewisser Lokalanaesthetica*. I. *Antiseptische Wirkung der Lokalanaesthetica gegen Staphylococcus aureus*. II. *Studien über die antiseptische Wirkung von Benzylalkohol und anderen Lokalanaesthetica gegen den Gonococcus*. Cocain und Novocain lassen jede Wrkg. auf Bakterien vermissen. Andere Mittel, wie das *Alypin*, *Stovain*, *Holocain* zeigen in höheren Konz. eine deutliche wachstumshemmende und sogar keimtötende Kraft. β -*Eucaïn* ist im Gegensatz zum α -*Eucaïn* ebenfalls wirksam. Energische keimtötende Wrkg. zeigten *Apothesin* und vor allem *Benzylalkohol*. Die Verhältnisse sind bei *Staphylococcus aureus* und *Gonococcus* im wesentlichen dieselben. (Journ. of urol. 4. 347—61. 1920. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp.; JAMES BUCHANAN BRADY urol. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 157. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

E. Peters, *Über die Potenzierung der Cocainwirkung durch Zusatz von Kaliumsulfat*. Während eine 0,05%ig. Cocainlg. bei subcutaner Anwendung teils keine, teils eine 5—20 Min. dauernde Anästhesie ergab, wirkte dieselbe Lsg. bei Zusatz von K_2SO_4 1 Stde. 40 Min. bis 4 Stdn. Auf der Konjunktival- und Nasenschleimhaut findet eine Potenzierung der Cocainwrkg. durch Zusatz von K_2SO_4 nicht statt. Die kombinierten Lsgg. müssen vor der Injektion frisch hergestellt werden. Sie sind für die Gewebe vollkommen reizlos. Suprarenin darf der zu injizierenden Lsg. erst vor der Injektion zugesetzt werden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 3—4. 1/1. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

V. Hanke, *Eucodal in der Augenheilkunde*. Eucodal wirkt schmerzstillend bei Hornhaut- und Iriserkrankungen, Glaukom, Panophthalmitis, Trigeminusneuralgien. Ferner bewährt es sich als Vorbereitung zur allgemeinen Narkose u. Unterstützung derselben. (Wien. med. Wchschr. 71. 212. 22/1. Wien, Krankenh. Rudolfstiftung.) BO.

Oskar Kurz, *Unsere Erfahrungen mit Theacylon*. Bericht über günstige Erfahrungen. (Wien. med. Wchschr. 70. 1988—90. 13/11. 1920. Wien, Reservespital Nr. 16.) BORINSKI.

K. Hochsinger, *Über Arsenotherapie im Kindesalter*. Bei echten, auf einer Behinderung der Erythropoese beruhenden Kinderanämien wird eine kombinierte Fe-As-Therapie empfohlen. Bei Scheinanämien, bei welchen es sich in der Überzahl der Fälle um einen pathologischen Dauerspasmus der Hautgefäße handelt, empfiehlt sich die Injektionsbehandlung mit Arsenpräparaten. Über günstige Erfahrungen mit *Solarson* wird berichtet. (Wien. med. Wchschr. 71. 68—69. 1/1. Wien.) BO.

A. Balcarek, *Solarson-Bayer als unterstützendes Mittel bei der Chininbehandlung der Malaria*. Die kombinierte Chinin-As-Behandlung besitzt gegenüber der reinen Chininbehandlung entschiedene Vorzüge. Als As-Präparat wird *Solarson* zur Injektion empfohlen. (Wien. med. Wchschr. 71. 175—76. 15/1. Wien, Garnisonspital Nr. 1.) BORINSKI.

H. Scheint, *Über Solarson*. Bei Malaria wurden mit Injektionen von *Solarson* gute Erfahrungen gemacht. (Wien. med. Wchschr. 71. 212—13. 22/1. Wien, Malariazentralspital.) BORINSKI.

E. Fourneau, *Organische Arsenverbindungen*. Zusammenfassende Besprechung der Darst., Eigenschaften und der therapeutischen Wrkg. der organischen Arsen-

verbb. (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 529—43. Okt. 578—89. Nov. [8/5.*] 1920. Académie de Médecine.)

MANZ.

P. Galonnier, *Vergleichende Studie über die Arsenikausscheidung im Urin bei intramuskulärer Verabreichung von Sulfarsenol*. Nach intramuskulärer Anwendung des Präparats treten die ersten Spuren As (Nachw. nach DENIGÈS und mit BOUGAULTS Reagens) am Ende der 1. Stde. auf, das Maximum am Ende des 1. oder Anfang des 2. Tages, bei intravenöser Anwendung dagegen in den ersten Stdn. Die Dauer der Ausscheidung ist bei beiden Anwendungsarten gleich (nach dem 6. Tage nur noch Spuren), ebenso die Menge des ausgeschiedenen As, die sich nicht in zahlenmäßige Beziehung zur einverleibten bringen läßt. (Ann. de dermatol. et de syphiligr. 1. 381—94. 1920. Toulouse, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 149. Ref. RENNER.)

SPIEGEL.

Vittore Ravizza, *Chronische Arsenvergiftungen in Schweden*. Kritische Besprechung der Alarmnachrichten von RAMBERG (Svensk Kem. Tidskr. 31. 145; C. 1921. II. 212). (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 2. 189—90. April 1920.) GRI.

Walter R. Ramsay und O. A. Groebner, *Weiterer Fortschritt in der Untersuchung der relativen Wirksamkeit der verschiedenen Quecksilberpräparate bei der Behandlung der kongenitalen Syphilis von Säuglingen und Kindern, bestimmt durch eine quantitative Analyse der Quecksilberausscheidung im Urin*. Aus Kalomel per os wurde Hg im Harn in beträchtlicher, für quantitative Best. aber nicht ausreichender Menge abgeschieden. Graues Hg-Pulver wird nur schlecht resorbiert und kurze Zeit ausgeschieden. 50%ig. Hg-Salben sind weniger konz. vorzuziehen, die Absorption wird durch mechanisches Einreiben verstärkt; Kalomelsalben werden schlechter resorbiert, Hg-Salicylat in Öl ganz gut, doch hält die Ausscheidung nur wenige Tage an. Subcutan injiziertes $HgCl_2$ bedingt selbst in kleinen Mengen 6—7 Tage andauernde Ausscheidung, führt aber leicht zu Eiweiß im Harn. (Amer. Journ. of dis. of children 20. 199—205. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 148. Ref. ARON.)

SPIEGEL.

D. Dale Logan, *Kohlenoxydvergiftung beim Gebrauch von Petroleummotoren. Einige Erfahrungen während des Krieges*. Mitteilung von Vergiftungen durch die Abgase von Petroleummotoren. Sie wurden beobachtet bei Benutzung von Petroleummotoren in Minengängen zwecks deren Ventilation oder bei Benutzung dieser zur Krafterzeugung; auch in mit Petroleummotoren betriebenen Motorwagen traten sie ein, wenn die Abgase ins Innere drangen. Der wirksame Bestandteil ist Kohlenoxyd. Die Zus. der Petroleumverbrennungsabgase wechselt, da die Art der Verbrennung des Petroleums von verschiedenen Umständen abhängig ist. Wichtig ist das Verhältnis der Menge des Petroleumdampfes zur Luftmenge. Übersteigt ersterer einen gewissen Grad, so wird seine Verbrennung unvollkommen, und es kommt zur B. von CO und daneben von H und CH_4 . Das ist der Fall, wenn das Gewichtsverhältnis von Luft zu Petroleumdampf ist wie 9 : 1; dann enthalten die Verbrennungsgase neben 6,7% CO_2 noch 12% CO, 4,3% H, 1,4% CH_4 . — Bei 14 : 1 bilden sich neben 13,5% CO_2 nur 0,4% CO, 0,1% H, 0,0% CH_4 . Dabei sind noch 0,4% O vorhanden. Am zweckmäßigsten ist ein Gemisch, dessen Verbrennungsgase noch 1% O enthalten. Dann ist kein CO vorhanden; auch entwickelt dies die höchste thermische und mechanische Wrkg. (Journ. of state med. 28. 306 bis 319. 1920.)

LOEWY.**

C. Vinsonneau, I. Bron und R. Putot, *Gasverletzungen des Auges*. Die in den verschiedenen Perioden des Gaskampfes durch die jeweilig verwendeten Gase verursachten Augenschädigungen werden beschrieben und bezüglich der Ursache erörtert. (Arch. d'Ophthalmol. 37. 475—88. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 158. Ref. WIELAND)

SPIEGEL.

E. H. E. Stack, Carey F. Coombs und R. Rolfe, *Vergiftung durch „Senf-*

gas". Die Krankheitserscheinungen bestehen in Reizung der Augen, der Nase u. des Magens. Erbrechen wurde bei den meisten Patienten beobachtet. Die übrigen Erscheinungen nach Einw. des Dampfes sind Bindehautentzündung, Tränenfluß, Lichtscheu, allmählich wieder verschwindende Hornhauttrübung (bei n. Augenhintergrund), heisere Stimme, Stimmlosigkeit, meist relativ geringe Lungenerscheinungen. Die Hautschädigungen bestehen in Jucken, Rötung, Blasenbildung und brauner Pigmentierung. Als Ursache der Pigmentbildung wird die Entstehung einer metallischen Verb. auf der Haut angenommen, weil das Pigment plötzlich entsteht, oberflächlich gelagert ist und mit der Hautabschuppung wieder verschwindet. (Bristol med.-chirurg. Journ. 37. 151—62. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 160. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Leonard Hill, *Zur Pathologie der Kampfgase. Blausäure* kann von einem Menschen in Mengen von 1:2000 Luft (0,6 mg pro l) $1\frac{1}{2}$ Minute eingeatmet werden. Affen sind gegen dieses Gift weniger empfindlich, als Hunde. Von *Kohlenoxyd* sind etwa 600 ccm im Blut notwendig, um einen Menschen zu vergiften. Bei ruhiger Atmung sind zu dieser Wrkg. 0,3% (3,75 mg pro l) bei 15 Minuten langer Einatmung notwendig. Die Explosion großer Mengen von Schießbaumwolle in nächster Nähe von Schweinen war für diese Tiere unschädlich. Dagegen sind die lokal reizenden Gase weit wirksamer. Katzen gehen in weniger als $\frac{1}{4}$ Stde. zugrunde, wenn sie Chlorkonz. von 1:700 bis 1:2500 ausgesetzt werden. Derartige Substanzen wirken entweder nur auf die oberen Luftwege (z. B. Dichloräthylsulfid) oder auf die Alveolen (z. B. Phosgen) oder auf beides (Chlor). Lungenödem kann im ersten Falle fehlen. Die Frage, warum ein Gas die oberen Luftwege und ein anderes die Alveolen schädigt, ist noch nicht geklärt. Beim *Diphenylarsinchlorid*, das in Form von ultramikroskopischen Nebelteilchen verwendet wird, erreichen die kleinsten Teilchen die Alveolen. Die in den Flimmerzellen hängenbleibenden Teile dagegen bilden Legg. von giftiger Konz. Sehr ll. Gase, wie z. B. Ammoniak, werden durch die Feuchtigkeit zurückgehalten. *Phosgen* wirkt durch seine hydrolytische Spaltung in CO_2 u. HCl . Von hoher Bedeutung sind bei lungenreizenden Gasen die Zersetzlichkeit durch W. und die lokale Konz. Die meisten Kampfgase haben keine resorptiven Wrkgg. So sind z. B. Auszüge von Lungen, die mit Cl oder Phosgen vergiftet waren, unwirksam. Verschließt man eine Lunge vorübergehend durch Einführung eines Katheters in einen Hauptbronchus und vergiftet die andere Lunge durch Phosgen, dann zeigt das Herz keine Vergiftungserscheinungen. Puls und Blutdruck bleiben n. Die Tiere (Katzen) erholen sich wieder, auch die vergifteten Lungen zeigen, vielleicht abgesehen von Elastizitätsveränderungen, wieder n. Verh. *Dichloräthylsulfid* erzeugt nach Einspritzung unter die Haut Conjunctivitis und Bronchitis. Der Inhalt der durch das Senfgas erzeugten Blasen ist angeblich giftig. Die akuten Wrkgg. der lungenreizenden Gase beruhen in erster Linie auf Sauerstoffmangel, die Spätwrkg. auf der hierdurch bewirkten Gewebeschädigung. Dazu kann noch treten Shock infolge der Resorption von zerstörtem Gewebe, ähnlich wie bei schweren Verbrennungen. (Journ. of the roy. army med. corps 35. 334—42. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 159—60. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Robert Curtiss Brown, *Über die Rolle des Nahrungseiweißes in der Ätiologie der Kopfschmerzen*. Die Mehrzahl der Fälle unklarer Kopfschmerzen wird erklärt als eine funktionelle Störung durch toxische Eiweißabbauprod. bei Menschen, die für animales Eiweiß oder gewisse Eiweißarten eine Idiosynkrasie besitzen. Der intermediaire Stoffwechsel ist gestört, der Eiweißabbau unvollständig. Die Krankheit ist erblich und kann mit den verschiedensten Störungen gleicher Ätiologie

einhergehen. Zur Behandlung wird neben anderen diätetischen Maßnahmen Zufuhr von Alkalien empfohlen, da die Alkalescenz der Gewebe verringert ist. (Presse méd. 28. 656—59. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 130—31. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

H. Violle, *Das Fleckfieber. (Laboratoriumsversuche)*. Zusammenfassende Besprechung der Pathogenese (Läuse, Mikroorganismen, insbesondere Proteus, Rickettsia) von Tiervers., von Serumrkk. mit Blut und Lumbalpunktat, der Diagnose und der Therapie. (Rev. d'Hyg. 42. 921—33. Dez. 1920.) BORINSKI.

A. Splittgerber, *Die neueren Forschungen über den Zusammenhang zwischen Kropf und Trinkwasser*. Aus der neueren Literatur geht hervor, daß die Kropfbildung nicht allein aus der Beschaffenheit des Trinkwassers zu erklären ist. Immerhin aber kann es möglich sein, daß Trinkwasser zum Teil als Träger der kropferzeugenden Schädlichkeit in Betracht kommt, und daß sich durch Kochen, Dialysieren u. dgl. des W. wenigstens eine unter mehreren Bedingungen für die Kropfentstehung ausschalten oder wenigstens abschwächen läßt. (Wasser u. Gas 11. 82—86. 15/10. 1920. Mannheim.) SPLITTGERBER.

H. Chabanier und Marg. Lebert, *Über den Schwellenwert der Glucoseseekretion in der Niere*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 459; C. 1920. III. 103.) Während n. der Schwellenwert, bei dem Ausscheidung von Zucker durch die Niere eintritt, mit dem Zuckergehalte des Blutes u. sogar stärker ansteigt, ist dies bei manchen Personen nicht der Fall, bei denen es dann zu Zuckerausscheidung kommt (renale Diabetes). Diese „Trägheit“ des Schwellenwertes findet sich auch bei Fällen von echtem Diabetes als rein renale Störung, die unabhängig ist von der Störung des Kohlenhydratstoffwechsels. Die Schwankungen des Schwellenwertes für Zucker stehen in keinem Zusammenhang mit denen für andere Substanzen (Cl, SO₄ usw.). Phlorrhizin setzt die Schwelle herab, Nebennieren- und Hypophysenextrakte setzen sie durch Erhöhung des Blutzuckerspiegels herauf. (Presse méd. 28. 553—56. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 76. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

H. Beumer, *Über die Verteilung des Cholesterins in einigen Organen bei Nephrose und Nephritis im Kindesalter*. Bei Nephrosen ist der Cholesteringehalt des Blutes, der Nieren und der Nebennieren der Norm gegenüber erhöht, der der Leber dagegen vermindert. In akut nephritischen Nieren erscheint die Menge des Gesamtcholesterins nicht erhöht, jedoch finden sich Cholesterinester wie bei der cholesterinesterverfetteten Niere. Sowohl bei Nephrosen, wie bei Nephritiden findet sich eine Steigerung des Cholesteringehaltes in den Nebennieren. Im übrigen ist die Verteilung des Cholesterins im Blut und in den einzelnen Organen ganz ungleichmäßig. Auch zeigt sich keine Abhängigkeit vom Nahrungscholesterin. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 18. 443—53. 1920. Düsseldorf, Akad. Klin. f. Kinderheilk.) v. KRÜGER.**

C. von Hess, *Die Bedeutung des Ultraviolett für die Lichtreaktionen bei Gliederfüßern*. Die Fähigkeit, zwischen bestimmten farbigen u. farblosen Lichtern zu unterscheiden, ist kein charakteristisches Merkmal für den Farbensinn bei Arthropodenaugen. Die Arthropoden sind vielmehr total farbenblind. Sie können aber, obwohl ihre Augen keinen Farbensinn haben, ebenso wie der total farbenblinde Mensch gewisse, für uns farbige Strahlengemische von farblosen unterscheiden. Eine große Rolle spielt für alle Arthropoden das Ultraviolett. Zwei farblose oder zwei farbige Lichter, die unserem Auge gleich erscheinen, können auf Arthropoden (gezeigt für Raupen, Bienen, Daphnien, Polyphemus, Ameisen, Chironomuslarven und Schmetterlinge) verschieden wirken, falls das von dem einen Lichte ausgehende Strahlengemisch einen anderen Gehalt an Ultraviolett hat als das zweite. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 281—310. 21/12. [5/10.] 1920. München.) ARON.

Richard Kolm und Ernst P. Pick, *Über die Bedeutung des Kaliums für die*

Selbststeuerung des Herzens. KCl erregt die Reizerzeugung im Oberherzen des isolierten Froschherzens; CaCl₂ verursacht am kalifrei gewaschenen Herzen diastolischen Stillstand; das Auftreten der Ca-Kontraktur ist an die Anwesenheit von K im Herzen gebunden. — KCl lähmt die tertiären Zentren des automatisch schlagenden Ventrikels schon in Dosen, welche für das Gesamtherz ungiftig sind und die Sinus- und Vorhofftätigkeit sogar anregen; es ist imstande, die durch CaCl₂ und BaCl₂ gesetzte Erregung der automatischen Ventrikelzentren aufzuheben. K vermag am mit CaCl₂ vorbehandelten Herzen durch Verstärkung der Impulse, welche vom Oberherzen dem durch Ca in Kontrakturbereitschaft befindlichen Ventrikel zugehen, Kontraktur auszulösen. Am automatisch schlagenden Ventrikel ist KCl nicht imstande, die durch CaCl₂ gesetzte Kontrakturbereitschaft in Kontraktur überzuführen. Kalisalze sind imstande, das Kammerflimmern zu verhindern. — Der K-Gehalt des Blutes und der Herzwandungen ist eine der wichtigsten Vorbedingungen für die Selbststeuerung des Herzens. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 235—47. 21/12. [24/9.] 1920. Wien, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

W. Cramer, *Über drüsenartiges Fettgewebe und seine Beziehungen zu anderen endokrinen Organen und zum Vitaminproblem.* Bei allen bisher untersuchten Säugtieren findet sich eine Art drüsigen Fettgewebes, histogenetisch vom gewöhnlichen unterschieden, das besonders im Embryo charakteristische Struktur hat und sie bei einigen Tierarten (weiße Ratte, zahme Maus, winterschlafende Tiere) beibehält, sonst aber bald nach der Geburt das Aussehen des gewöhnlichen Fettgewebes annimmt. Es ist sehr gefäßreich und reich an Cholesterinverb. u. ähnlichen Lipiden. Funktionell scheint es mit dem Thyroid- und Nebennierensystem in Verb. zu stehen, besonders mit der Nebennierenrinde. Sobald Vitamine gänzlich aus der Nahrung ausgeschaltet werden, verschwinden die Lipide sowohl aus der Nebennierenrinde, wie aus dem drüsigen Fettgewebe, das ganz das Aussehen eines sehr gefäßreichen endokrinen Organs annimmt. Vf. schlägt für dieses Gewebe die Bezeichnung „lipoide Drüse“ oder „Cholesterindrüse“ vor. (Brit. Journ. of exp. Pathol. 1. 184—96. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 78—79. Ref. HARMS.) SPIEGEL.

Frederic W. Schlutz, *Neue Untersuchungen über den Stickstoff im Blute von Kindern und Säuglingen.* Bestat. der verschiedenen N-Fractionen bei 88 Kindern im Alter von 1 Monat bis zu 14 Jahren ergaben für 10 ccm Blut nach den FOLINschen Methoden:

	Maximum	Minimum	Durchschnitt
Gesamt-N	41,10 mg	24,90 mg	33 mg
Harnstoff	20,40 „	10,80 „	15,5 „
Harnsäure	4,75 „	0,55 „	2 „
Kreatinin	2,055 „	1,11 „	1,4 „
Kreatin und Kreatinin . . .	8,92 „	4,74 „	6,5 „
Blutzucker	0,14 %	0,05 %	0,09 %

Bei den meisten Konstitutionskrankheiten wurden n. Werte gefunden, nur bei Asthma waren Gesamt-N und Harnstoff erhöht; auch bei akuten Störungen ohne hohes Fieber und ohne Nervenschädigungen wurden ebenfalls keine Abweichungen von den n. Grenzen beobachtet. (Arch. of pediatr. 37. 445—47. 1920.) ARON.**

H. Bierry und F. Rathery, *Der Eiweißzucker bei chronischen Nierenentzündungen.* Der Eiweißzucker im n. Venenblutplasma beträgt 0,6—0,8 g pro Liter; bei Nierenkranken fanden sich Werte von 0,97—2,66 g, und zwar geht im allgemeinen die Höhe des Eiweißzuckers der des Harnstoffs parallel. Ein hoher Eiweißzuckergehalt ist prognostisch immer ungünstig. (C. r. soc. de biologie 83. 1590—91. 18/12.* 1920.) ARON.

Charles L. Martin und W. Denis, *Eine chemische Studie über die Blutverände-*

runge nach Röntgenbestrahlung bei Leukämie. Der vorher sehr hohe Rest-N fiel ab; das Kreatinin war dauernd n. hoch, Harnstoff gerade in den schwersten Fällen nur mit 20% am Rest-N beteiligt. Der hohe Gehalt an Harnsäure blieb durch die Bestrahlung unverändert, während der Grundumsatz verringert wurde. Vff. nehmen im Rest-N bei Leukämie einen unbekanntes, vielleicht den Leukocyten entstammenden Bestandteil an. (Amer. Journ. of the med. sciences 160. 223—33. 1920; Ber. ges. Physiol. 5. 58—59. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

H. Kürten, *Die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen in ihrer Beziehung zu Cholesterin und Lecithin.* Zusatz von Cholesterin zu n. Frauenblut und Schwangerenblut beschleunigt, Zusatz von Lecithin hemmt die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen. Im n. Pferdeblut ist die Senkungsgeschwindigkeit schon eine maximale und wird daher durch Cholesterin nicht mehr beschleunigt, wohl aber durch Lecithin gehemmt. Wird aus Schwangerenblut durch 5%ig. Rohrzuckerlsg. das Cholesterin ausgewaschen, so fallen die ausgewaschenen Blutkörperchen im Eigenplasma bedeutend schneller, wird umgekehrt aus n. Blut durch Ringerlsg. das Lecithin ausgewaschen, so fallen die Blutkörperchen langsamer. Die Suspensionsstabilität der roten Blutkörperchen steht also in Beziehung zu dem Verhältnis Cholesterin : Lecithin, und zwar besteht ein bestimmtes Verhältnis, in dem sich die antagonistischen Wrkgg. beider aufheben. — Der Angriffspunkt beider Antagonisten ist, wie aus mkr. Befunden wahrscheinlich gemacht wird, die Grenzfläche Zellinneres und Plasma der Blutzellen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 248—61. 21/12. [1/10.] 1920. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

M. Schenk, *Beitrag zur physiologischen Veränderung des leukocyten Blutes.* Körperliche Anstrengung höheren Grades bewirkt bei Untrainierten beträchtliche, bei Trainierten geringere Zunahme der Leukocyten unter Beteiligung fast aller Arten, elektrisches Vollgülichtbad eine Abnahme. (Schweiz. med. Wchschr. 50. 845—49. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 59. Ref. LUDIN.) SPIEGEL.

T. J. Mackie, *Einige Beobachtungen über die Konstitution des Komplements verschiedener Tiere.* Beim Menschen- und Kaninchenserum hängt das Komplement an den Globulinen, beim Meerschweinchen auch an der Albuminfraktion. Menschen- u. Kaninchenvollserum wirken nicht kompletierend auf Cobragift, wohl aber ihre Globulinfraktionen. Die Albuminfraktion hindert diese Wrkg. Auch die Wirksamkeit des Meerschweinglobulins wird durch Menschen- und Kaninchenalbumin aufgehoben. Meerschweinchenealbumin dagegen ist selbst wirksam. Beim Pferdeserum ist der Lecithingehalt der Albuminfraktion an der kompletierenden Wrkg. beteiligt. (Journ. of Immunol. 5. 379—89. 1920. Univ. of Capetown [Südafrika]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 139—40. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Robert Debré und Jean Paraf, *Die tuberkulöse Reinfektion beim Meerschweinchen. Widerstandsfähigkeit tuberkulöser Tiere gegen eine auf intrakardialen Wege vorgenommene Reinfektion.* Es wurden 3 Gruppen von Tieren gebildet, der ersten wurde direkt 1 mg Tuberkelbacillen ins linke Herz gespritzt, die Tiere starben nach 16—45 Tagen; die zweite Gruppe erhielt je $\frac{1}{100}$ mg der gleichen Bacillen subcutan; sie lebten 135—415 Tage. Eine dritte Gruppe von Tieren wurde erst ebenso wie die zweite subcutan gespritzt, erhielt dann nach 20 Tagen wie die erste Gruppe 1 mg Bacillen intrakardial. Von diesen Tieren starben zwar einige rasch, der größte Teil lebte aber 250—350 Tage genau so, wie die nur subcutan geimpften. Bei der Reinfektion der vorher tuberkulös infizierten Tiere auf intrakardialen Wege treten einige Tage lang Fieber, Gewichtsabnahme u. andere Rkk. auf, dann erholen die Tiere sich aber meist wieder rasch. (C. r. soc. de biologie 83. 1598—1600. 18/12.* 1920. Hygien. Lab. Med. Fak.) ARON.

Norbert Hillerbrand, *Zur Therapie der Aphthenseuche.* Empfehlung des

SCHLEISSHEIMERSchen Verf.: Impfung erkrankter Tiere mit dem Blut eben abgeheilte. Daneben sind die bekannten diätetischen und hygienischen Maßregeln durchzuführen. Zur Klauen- und Euterbehandlung wird eine Lsg. von Pyoktanin 60,0; Acid. boric. 100,0; Spiritus 1000,0; Aquae 2000,0 verwendet. Für die Herzbehandlung hat sich „*Gratusstrophanthin*“ Thoms (Herst.: Chem. Fabrik Güstrow) bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 13—15. 8/1.) BORINSKI.

Walther Georgi, *Über eine ausflockende Wirkung des Diphtherieserums*. Frische Diphtheriesera flocken in NaCl-Lsg. bei Zugabe von cholesterinisiertem Rinderherzextrakt Diphtheriegifte spezifisch aus. Überschuß des Serums hemmt. Zwischen dieser Wrkg. und der antitoxischen besteht kein strenger Parallelismus. — Sachs teilt im Anschluß daran mit, daß ähnliche, aber weniger konstante Rkk. spezifischer Natur in *Tetanusserum* und *Dysenterieserum* nachgewiesen werden konnten. (Med. Klinik 18. 1061—64. 1920. Frankfurt a. M., Inst. f. exp. Therap.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 124. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Hideyo Noguchi, *Ätiologie des gelben Fiebers*. XII. *Chemotherapie und Serotherapie bei der experimentellen Infektion mit Leptospira icteroides*. Bei der experimentellen Infektion des Meerschweinchens mit *Leptospira icteroides*, dem Erreger des Gelbfiebers, zeigten sich Salvarsan und Neosalvarsan selbst in sehr hohen Dosen nur so schwankend wirksam, daß von einem praktisch brauchbaren, therapeutischen Effekt nicht gesprochen werden kann. Da auch die *Leptospira icterohaemorrhagica*, der Erreger der WEILSchen Krankheit, sich refraktär gegenüber diesen Arsenikalien, die als spezifisch spirochätocid gelten, verhalten haben, so spricht auch das für die biologische Sonderstellung der Leptospiraarten. Im Reagensglas erwiesen Salvarsan u. Neosalvarsan sich als giftig für die Mikroorganismen, wenn auch erst nach längerer Einwirkungsdauer. Auch als Zusatz zur Kultur wirken sie giftig, schon in Dosen von 1 : 200000. Salvarsanserum, gewonnen von Kaninchen, die 1 Stde. vor dem Entbluten 0,05 g pro kg Tier erhalten hatten, erwies sich *in vitro* ebenfalls als giftig, wenn auch schwächer als wss. Salvarsanlsg. Im Gegensatz zu der praktisch geringwertigen Salvarsanwrkg. ist Pferdeimmunserum (gegen *Leptospira icteroides*) außerordentlich stark prophylaktisch wirksam: 0,001 cem schützte Meerschweinchen gegen die 5000-fache tödliche Mindestdosis. *In vitro* ist das Serum relativ schwach wirksam; erst von Konz. oberhalb 1 : 2000 ab war Agglutination u. in höheren Dosen Auflösung der Leptospiren zu beobachten. (Journ. of exp. med. 32. 381—400. 1920.) SELIGMANN.**

Apert, Cambessèdes und de Rio-Branco, *Untersuchungen über die Nierensekretion in der Kindheit (Maximalkonzentration; Konstante der Harnstoffsekretion)*. Im großen ganzen verhält sich die Maximalkonz. (Konz., bis zu der ein Körper im Harn ausgeschieden werden kann) im Harnstoff bei Kindern wie bei Erwachsenen. Die Konstante der Harnstoffsekretion (Verhältnis der Konz. von Harnstoff in Serum und Harn) muß für Kinder wegen ihres geringen Körpergewichtes mit einer Modifikation der AMBARDSchen Formel berechnet werden. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris 36. 933—37. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 75. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

Alfred Dorner, *Über die Ausscheidung der Phosphorsäure bei Nierenkranken*. Bei Nierenkranken ist der P_2O_5 -Spiegel (als PO_4^{III}) im Serum entweder normal, erhöht oder auch herabgesetzt; im Harn meist niedriger als bei Gesunden, das „Konzentrationsverhältnis“ beider Körperfl. daher meist kleiner als bei Gesunden. Eine Beziehung zum Konzentrationsverhältnis für Stickstoff oder Chlor bestand nicht. (Dtsch. Arch. f. klin.-Med. 134. 119—21. 1920. Heidelberg, Med. Klinik; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 77. Ref. ROSENBERG.) SPIEGEL.

P. J. Cammidge, J. A. Cairns Forsyth und H. A. H. Howard, *Das Blut und der Urin bei Pankreaserkrankungen*. Für Best. einer schon früher von

CAMMIDGE im Harn von Pankreaskranken aufgefundenen dextrinartigen Substanz wird folgendes Verf. benutzt: Eine bestimmte Menge Urin wird mit verd. HCl gekocht, neutralisiert, der schwach angesäuerte Harn mit Bleisubacetat behandelt, um die Glykuronsäure zu entfernen, filtriert u. im Filtrate das Reduktionsvermögen bestimmt. Gleichzeitig wird eine ebenso große Urinprobe ohne vorausgehende Hydrolyse mit Bleisubacetat ausgefällt, filtriert und ebenfalls auf Reduktionsvermögen untersucht. Der Unterschied der beiden erhaltenen Reduktionswerte, den die Autoren „Differenzwert“ nennen, ist ein Maß für das vorhandene Dextrin. In ähnlicher Art wird das Dextrin des Blutes bestimmt. — Der „Differenzwert“ des n. Blutes schwankt zwischen 0,002 und 0,008% und ändert sich nicht erheblich nach Nahrungsaufnahme. Bei Pankreaskranken ist er erheblich vermehrt und sinkt nach einer Mahlzeit für mehrere Stdn., um sich dann wieder zum Nüchternwert zu erheben. Analoge Veränderungen erfährt der Dextringehalt des Urins bei Pankreaskranken. Umgekehrt verhält sich der Blutzucker, der im nüchternen Zustand am niedrigsten ist und nach einer Mahlzeit ansteigt. Das amylolytische Ferment ist bei Pankreaserkrankung im Blut und Harn vermehrt und steigert sich noch nach Nahrungsaufnahme. — Hunde zeigten nach Exstirpation von $\frac{1}{3}$ des Pankreas in Blut u. Harn Vermehrung von Dextrin, amylolytischem Ferment und Zucker, nach $\frac{2}{3}$ -Exstirpation und Totalexstirpation Sinken des Dextrins zur Norm bei weiterem Steigen von Zucker und Ferment. — Nach Injektion von Pankreasextrakt bei einem Kaninchen stieg zwar das amylolytische Ferment an, doch sanken Dextrin und Zucker im Blute. — Das „Dextrin“ kann nicht aus den Kohlenhydraten der Nahrung stammen, vermutlich aus dem Leberglykogen. Das amylolytische Ferment ist nicht identisch mit der Pankreasamylase. (Lancet 199. 393—401. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 61—62. Ref. PORGES.) SPIEGEL.

Ernst Gellhorn, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Spermatozoen*. I. Mitteilung. $MgCl_2$ erhöht die Beweglichkeit und verlängert die Lebensdauer der Spermatozoen, $BaCl_2$ wirkt entgegengesetzt. $CaCl_2$, KCl und $SrCl_2$ wirken bei Seeigelspermatozoen fördernd, bei Meerschweinchenspermatozoen lähmend auf Beweglichkeit und Lebensdauer; bei Froschspermatozoen wirkt $CaCl_2$ erregend, KCl und $SrCl_2$ dagegen lähmend. Bei den Seeigelspermatozoen dürfte die Wrkg. der Neutralsalze durch eine Anpassung an die Salze des Meeres zu erklären sein. — Reine isotonische $NaCl$ Lsg. ist für Warmblüter-, Seeigel- und Froschspermatozoen giftig, RINGERSche Lsg. ist jener durch ihren Gehalt an $NaHCO_3$ für Meerschweinchenspermatozoen überlegen. Laugen fördern, aber erst bei viel stärkerer Alkalität als die Carbonationen, Lebensdauer u. Beweglichkeit der Spermatozoen. — Durch Autolyse und fermentativen Abbau aus Testis und Ovar gewonnene *Optone* zeigen im Gegensatz zu den *Optonen* aus Thyreoidea, Thymus und Hypophyse eine Erhöhung der Beweglichkeit u. Verlängerung der Lebensdauer von Spermatozoen des Frosches und Seeigels. Bei den Spermatozoen des Meerschweinchens tritt keine spez. Wrkg. der aus den Generationsorganen hergestellten *Optone* hervor. — Atropin, Methylenblau, Neutralrot wirken an Froschspermatozoen lähmend, Pilocarpin, Trypanblau erregend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 262—80. 21/12. [4/10.] 1920. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Clifford G. Grulee, *Präcipitine für Eiweiß in Stühlen*. Es kommt meist bei Säuglingen und Kindern trotz Genusses von Eiern im Stuhle keine Präcipitink. mit Eiereiweißkaninchenserum vor, andererseits zuweilen positive Rk. infolge „Komplexität der Stühle“ bei Kindern, die kein Eiereiweiß erhielten. (Arch. of pediatr. 37. 431—32. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 121. Ref. ARON.) SPIEGEL.