

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band I.

Nr. 13.

30. März.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

O. F. Zekert, *Karl Wilhelm Scheele*. Lebensbeschreibung und Abdruck von für die Phlogistontheorie wichtigen Stellen aus SCHEELS Veröffentlichungen. (Pharm. Monatsh. 1. 121—33. 1/9. 137—45. 1/10. 153—60. 1/11. 169—76. 1/12. 1920.) BACHSTETZ.

Ross Allen Baker, *Laboratoriumsversuche: Die Carburierung von Leuchtgas*. Zwischen Gasentnahmestelle und Bunsenbrenner wird in die Leitung eine weithalsige Flasche geschaltet, die fast zur Hälfte mit W. gefüllt ist. Das durch den zweimal durchbohrten Korkstopfen gehende Einleitungsrohr ist am Ende, oberhalb der Wasseroberfläche mit einer Drahtunterlage versehen, auf der ein Stückchen Calciumcarbid liegt. Läßt man letzteres in das W. fallen, so wird die vorher nicht leuchtende Gasflamme infolge Entw. und Beimischung von Acetylen zum Leuchten gebracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 646. April 1917. Univ. of Minnesota, Minneapolis.) BUGGE.

Reginald Graham Durrant, *Eine Notiz über die zahlenmäßige Beziehung der Atomgewichte zu den Atomzahlen*. Nach einer Besprechung der letzten einschlägigen Arbeiten auf diesem Gebiet erörtert Vf. die Frage, ob die Abweichungen der At.-Gew.-Werte von den verdoppelten Werten der Atomzahlen innerhalb der Grenzen liegen, die nach unseren derzeitigen Kenntnissen für die At.-Gew.-Differenzen bei den Isotopen des Bleies möglich sind. Es ergibt sich, daß, mit Ausnahme des Tellurs, die größten Abweichungen unter den dem Blei vorhergehenden Elementen kleiner sind als die zwischen den Pb-Isotopen bestehenden. Die Abweichungen bei den dann folgenden Elementen sind größer. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 621—26. April 1917. [31/10. 1916.] Marlborough, Wilts.) BUGGE.

Hans Egnér, *Viscosität und Flockung von groben Suspensionen*. Eine von ARRHENIUS aufgestellte Formel bewährt sich nicht für Kaolin und Infusorienerde. Die von BINGHAM und DURHAM aufgestellte Formel gibt zuweilen, aber nicht immer, befriedigende Resultate. Kationen flocken die groben Suspensionen aus und erhöhen deren Viscosität. Anionen wirken entgegengesetzt. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinstit. 4. Nr. 4. 1—17. 2/10. [25/2.] 1920. Stockholm, Nobel-Inst. f. Phys. Chem. Sep. v. Vf.) LIESEGANG.

Richard Lorenz, *Zur Frage der Hydratation der elektrolytischen Ionen*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 221; C. 1920. III. 224.) Unter Hydratation will Vf. nicht das konstitutiv gebundene W., sondern die „Hüllen“ von W., welche durch physikalische Kräfte (chemische Restaffinitäten usw.) in stöchiometrisch unbestimmter Art festgehalten werden („Adhäsionswasser“ nach RIESENFELD), verstanden wissen. Auch diese Wasserhülle ist nicht als starr u. dauernd verbunden anzunehmen. Vf. diskutiert ferner die Folgerungen, welche sich aus der von BORN (Ztschr. f. Physik 1. 221; Ztschr. f. Elektrochem. 26. 401) gegebenen Verbesserung der STOKESSchen Formel ergeben. Es sind zwei Arten der Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen zu unterscheiden, nämlich diejenige ungeladener Kugeln u. diejenige geladener Kugeln. Vf. schlägt vor, erstere die hydrodynamische, letztere die elektrodynamische Beweglichkeit zu nennen; in Wirklichkeit werden bei einem Ion beide Arten der Beweglichkeit vereint sein, aber in verschiedenem Grade je nach der Größe des Ions

und der Stärke der Ladung. Die Formel von STOKES $K = 6\pi\kappa R^* U$, in welcher κ der innere Reibungskoeffizient des Lösungsmittels, U die Beweglichkeit der Ionen, K die treibende Kraft ist, gibt die hydrodynamische Wanderung einer ungeladenen Kugel mit dem „hydrodynamischen“ Radius R^* wieder und gilt um so mehr, je weniger die Ladung im Verhältnis zur Größe der Kugel ausmacht. Ist die Kugel (stark) geladen und klein, dann tritt die elektrodynamische Wanderung in den Vordergrund, und der „scheinbare“ Radius R^* ist nach BORN durch $R[1 + \frac{1}{3} \cdot (R_0/R)^4]$, worin R den „wahren“ (elektrodynamischen) Radius bedeutet, zu ersetzen; die in der Formel von STOKES enthaltene umgekehrte Proportionalität zwischen Ionenbeweglichkeit und R^* dreht sich in eine direkte Proportionalität zwischen Ionenbeweglichkeit u. R um. Die Berechnung des „charakteristischen“ Radius R_0 , der seiner Größe nach durch die BORNsche Theorie gegeben ist, begegnet noch einigen Schwierigkeiten. Empirisch kann $R_0 = 0,833 \cdot 10^{-8}$ cm gesetzt werden. Er entspricht der Atomzahl 0,7 von LORENZ bei den einwertigen organischen Kationen. Nach der BORNschen Theorie erscheinen nunmehr die Beweglichkeiten der Ionen und ihre Radien in der richtigen Reihenfolge; auch die Abweichung von der Raumerfüllung bei den Alkalimetallionen ist jetzt einheitlich. Doch fallen die aus den Beweglichkeiten berechneten Radien noch zu klein aus; auch die Raumerfüllungszahlen sind noch nicht in Ordnung. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 424–31. 1/10. 1920. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie der Univ. und des Physik. Vereins.)

GROSCHUPF.

A. E. Caswell, *Eine Erweiterung der Elektronentheorie der Metalle*. Vf. prüft die auf Grund seiner Elektronentheorie (Physical Review [2] 13. 386; C. 1920. III. 368) gewonnenen Formeln für die Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit an der Erfahrung. (Physical Review [2] 15. 1–11. 1920. Ausf. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 40. Ref. FR. HOFFMANN.)

PFLÜCKE.

B. Gudden und R. Pohl, *Lichtelektrische Leitfähigkeit und Phosphoreszenz*. Wenn man einen LENARDSchen CaBiNa Phosphor, der sich in einem hohen elektrischen Feld (6000–16000 Volt/cm) befindet, auf die Erhöhung seiner elektrischen Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen untersucht, findet man, daß die starken selektiven Maxima des Effektes mit den LENARDSchen d -Maximis der Phosphoreszenzerregung spektral zusammenfallen; in dem hier betrachteten Falle liegen sie bei 300, bezw. 420 μ . Die früher (vgl. Ztschr. f. Physik 1. 365; C. 1920. III. 871) untersuchten Zinksulfidpräparate, die nur ein Maximum in der Kurve ihrer lichtelektrischen Leitfähigkeit aufweisen, zeigen im Gegensatz zu den von LENARD beschriebenen auch nur ein d -Maximum in der Phosphoreszenzerregung. Die Emissionsbanden der Phosphore treten im lichtelektrischen Leitvermögen auch bei hohen Feldern nicht selektiv hervor. Dagegen wird das Leitvermögen eines erregten Phosphors, an dem hohe Spannungen angelegt sind, bei Bestrahlung mit rotem „ausleuchtenden“ Licht erhöht. Diese Wrkg. ist desto größer, je mehr durch lang dauernde vorangegangene Erregung Zentren großer Dauer im Phosphor angeregt worden sind; sie wird dadurch erklärt, daß, wie das plötzliche Aufblitzen anzeigt, die Zahl der rückkehrenden Elektronen stark vermehrt wird, die dann von dem äußeren elektrischen Feld erfaßt werden. (Ztschr. f. Physik 3. 98–103. 1920.)

PRINGSHEIM.*

Mariano Pierucci, *Ein spektroskopischer Versuch im elektrischen Lichtbogen*. An einer Bogenlampe mit vertikal stehenden Kohlen wird die untere, positive Kohle mit einer axialen Bohrung von 1–2 mm Durchmesser versehen und durch diesen Kanal mittels eines Zerstäubers ein Nebel von gesättigten wss. Salzlsgg. in den Bogen geblasen. Der für Inhalationszwecke gebaute Zerstäuber arbeitet besonders gut: Tröpfchengröße bis zu 1 μ herab. Die elektrischen Bedingungen des Bogens werden durch Strom- und Spannungsmessung kontrolliert. Vf. untersucht

die Sulfate, Nitrate und Chlorate von Na, K, Mg, Ca, Ferri- u. Ferrochlorid u. a. Die Ca-Linien erscheinen intensiv, 4227 häufig umgekehrt, im übrigen aber die Metalllinien auffallend schwach, besonders die des Fe. Dagegen treten die Fluorbanden stark auf. Projektion des Bogens auf den Spalt ergibt keine kurzen und langen Linien. Die Klemmenspannung des Bogens fällt, die Stromstärke steigt beim Einblasen der zerstäubten Leg., nicht aber beim Einblasen von Luft oder Wasserdampf. Zucker, Naphthalin (in A. gel.) u. Harnstoff ergeben dagegen eine Erhöhung der Klemmenspannung. Vorhandene Metalllinien werden dabei stark geschwächt, Kohle- und Cyanbanden treten auf. (Cim. [6] 20. 41—46. 1920.)

V. ANGERER.*

J. A. Anderson, *Der Starkeffekt für Metalle im Ultraviolett*. Mit einem großen Quarzspektrographen wurden die Spektren von Ag, Al, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mo u. Ni aufgenommen. (Physical Review [2] 14. 270. 1919.) LADENBURG.*

E. Frances Seiler, *Farbenempfindlichkeit der photoelektrischen Zellen*. Es wird ein neuer Effekt beschrieben, der darin besteht, daß, wenn argongefüllte Zellen mit einer Kathode aus einem Alkalimetall mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt werden, die Kurven für bestimmte Wellenlängen ein deutliches Maximum der Empfindlichkeit aufweisen und so an Resonanzkurven erinnern. Die Maxima sollen sein für Li: 405 $\mu\mu$, Na: 420 $\mu\mu$, K: 441 $\mu\mu$, Rb: 473 $\mu\mu$, Cs: 539 $\mu\mu$. Über Art und Energieverteilung des erregenden Lichtes wird nichts mitgeteilt. Die Maxima sollen sich nach längeren Wellen verschieben, wenn die Alkalimetalle mit H₂ „empfindlich“ gemacht werden. (Physical Review [2] 15. 550. 1920.) PRINGSHEIM.*

Itirô Itaka, *Über die Änderung der spezifischen Wärme beim Schmelzen und die Schmelzwärme einiger Metalle*. Vf. bestimmte die spezifische Wärme von Bi, Pb, Sn, Zn, S, Na in fl. und festem Zustand bei verschiedenen Temp., sowie die Schmelzwärme. Die spezifische Wärme erleidet beim F. eine diskontinuierliche Änderung, die meist positiv, manchmal aber auch negativ ist. Die Atomwärme der fl. Elemente ist fast konstant und von der Temp. unabhängig. In folgender Tabelle bedeutet C_s die wahre spezifische Wärme des festen Stoffes beim F., C_l die des fl., A_s die Atomwärme des festen Stoffes beim F., A_l die des fl., Q die latente Schmelzwärme (Werte fremder Forscher sind mit * gekennzeichnet):

	Bi	Pb	Sn	Zn	S	Na
F. absol.	540	600	505	692	392	371
C_s	0,0338	0,0358	0,0662	0,110	0,200*	0,330*
C_l	0,0356	0,0340	0,0615	0,121	0,199	0,347
A_s	7,02	7,43	7,88	7,20	6,41*	7,59*
A_l	7,40	7,04	7,31	7,91	6,39	7,98
Q.	12,2 ₄	5,53	13,3 ₈	23,1	13,2	26,0

(Science report of the Tôhoku imp. Univ. [1] 8. 99—114. Aug. 1919. Alloys Research Inst.) GROSCHUFF.

B. Anorganische Chemie.

O. Reinkober, *Ultrarote Eigenfrequenzen von Ammoniumsalzen*. Mit einem Steinsalzspektrometer werden im kurzwelligen Ultrarot im Bereich zwischen 1 μ u. 16,5 μ die Reflexionsspektren folgender Ammoniumsalze untersucht: Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat und Nitrat, außerdem von Ammoniumfluorid die Gegend von 7 μ . Die Salze kamen in der Form von aus Pulver gepreßten Spiegeln zur Verwendung. Der Vergleich der verschiedenen Spektren zeigt, daß man dem Ammoniumion innere Eigenschwingungen zuschreiben muß, deren Wellenlängen 3,2 μ , 5,8 μ und 7 μ sind; die genauen Werte variieren bei den einzelnen Salzen um einige Hundertstel μ

und zeigen bei den Halogensalzen, wenigstens für den langwelligsten Streifen, einen deutlichen Gang mit dem At.-Gew. des Halogens. Bei den Halogensalzen wurden außer den angeführten keine Wellenlängen selektiver Reflexion beobachtet. Die weiteren bei dem Sulfat und Nitrat auftretenden Eigenschwingungen mit den Wellenlängen $9,07 \mu$ und $16,29 \mu$, bzw. $7,39 \mu$ und $12,13 \mu$ sind nach unserer bisherigen Kenntnis der SO_4^- , bzw. NO_3 Gruppe zuzuschreiben. Eine Stelle sehr schwacher selektiver Reflexion zeigt sich am Ammoniumnitrat bei $9,7 \mu$, die, da sie nur bei diesem Salze auftritt, jedenfalls der NO_3 Gruppe zuzuschreiben ist. (Ztschr. f. Physik. 3. 1—8. 1920)

REINKOBER.*

J. Howard Mathews und Mary Elvira Weeks, *Die Einwirkung verschiedener Substanzen auf die photochemische Oxydation von Natriumsulfatlösungen*. Von den bzgl. ihrer Beeinflussung der photochemischen Oxydation von ca. 0,2-n. Lsgg. von Natriumsulfat untersuchten 13 Substanzen erwies sich keine als positiver Katalysator. Kupfersulfat, das nach TITOFF (Ztsch. f. physik. Ch. 45. 641; C. 1904. I. 142) die Oxydation in gewöhnlichem Lichte stark beschleunigen soll, übte auf die Rk. im ultravioletten Lichte keinen merkbaren Einfluß aus. Pyridin (5 cem auf 1 l der 0,2-n. Lsg.) verlangsamt die Rk. beträchtlich, während Methyl- und Äthylacetat viel schwächer wirken. 5 Tropfen Benzaldehyd, zu 1 l Lsg. gesetzt, hemmen die Rk. sehr ausgesprochen, ebensoviel Glycerin ist dagegen nur von geringer Wrkg. Harnstoff, Phenol, Chininsulfat und Hydrochinon wurden in 0,001 n. Lsg. untersucht. — Harnstoff erwies sich überhaupt als einflußlos; erst nach einiger Zeit bewirkte er eine geringfügige Verlangsamung (vielleicht durch B. eines Zers. Prod. unter dem Einfluß des Lichtes). Der verzögernde Einfluß von Hydrochinon nimmt dagegen mit der Zeit ab. Hydrochinon sowohl wie Phenol, noch stärker Chininsulfat, wirken verlangsamernd. Sacrose bewirkt in ca. 0,025 n. Lsg. eine Verzögerung, die etwas geringer ist als die von Phenol in 0,001-n. Lsg.; die polarimetrische Unters. der Lsg. nach erfolgter Oxydation ergab keine Veränderung des Sacrosegehaltes. In Ggw. von Chininsulfat oder Pyridin nimmt die Lsg. unter dem Einfluß des Lichtes eine grüne Farbe an; mit Hydrochinon wird sie opaleszierend. Dagegen wirkt die grüne CuSO_4 -Lsg. nicht reaktionsverzögernd. Die Farbe hängt also wahrscheinlich mit dem reaktionshemmenden Effekt nicht zusammen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 635—46. April. [14/2.] 1917. Madison, Wisconsin. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

Robert Herman Bogue, *Die Hydrolyse der Natriumsilicate*. (Vgl. KAHLENBERG, LINCOLN, Journ. Physical Chem. 2. 77; C. 98. II. 164.) Wenn in einer Natriumsilicatlg. überhaupt keine Hydrolyse stattfände, müßte die OH' -Konz. der Lsg. ebenso groß wie die des W. sein, während bei vollständiger Hydrolyse die Silicatlg. die gleiche OH' -Konz. haben müßte, wie eine äquivalente Natronlauge. Unter der Annahme, daß $[\text{OH}']$ u. Hydrolysengrad direkt proportional sind, könnte unter Benutzung rechnerischer Vereinfachungen der Hydrolysengrad als Verhältnis der gemessenen $[\text{OH}']$ einer Silicatlg. zu der $[\text{OH}']$ der äquivalenten NaOH berechnet werden. Bestimmt man nun $[\text{OH}']$ in Silicatlgg., die auf $1\text{Na}_2\text{O}$ 1, $1\frac{1}{2}$, 2 usw. bis 4SiO_2 in 3,3, 10, 20, 50 und 100 l enthalten, indem man die EMK. zwischen einer HgCl_2 - und einer H Elektrode in dieser Silicatlgg. mißt, so findet man, daß die hydrolytische Dissoziation in 100 l bei 30° von 1,58 auf 28,43% steigt, wenn das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 4 auf 1 : 1 anwächst; in 3,3 l ergibt sich entsprechend 0,20 u. 9,92%. Die von anderen Forschern aus Leitfähigkeit und Gefrierpunkterniedrigung hergeleiteten Hydrolysengrade sind erheblich größer. Sollten diese Werte richtig sein, so müßte man das elektrometrische Verf. als ungeeignet für die Messung der Hydrolyse erklären, weil vielleicht die kolloide Kieselsäure die Wrkg. eines Teiles der OH' in der Lsg. in irgend einer Weise aufhebt. Man würde in diesem Falle nur die tatsächliche Alkalinität der dis-

persen Phase messen können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2575—82. Dez. [29/9.] 1920. Pittsburgh, MELLON Inst. of Industr. Research.) FRANZ.

E. H. Williams und Jakob Kunz, *Photoelektrische Wirkung der Alkalidämpfe und eine neue Bestimmung von h*. Die vorgeschlagene Methode zur Best. von h besteht darin, daß man in einem Metaldampf mit bekannter Ionisierungsspannung die langwellige Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit aufsuchen soll. Als geeignetes Material wird Cs genannt, mit dessen Dampf man bei der praktischen Ausführung der Messung allerdings auf besondere große Schwierigkeiten stoßen dürfte. Theoretisch berechnet sich aus dem Ionisierungspotential 3,9 Volt die Grenzwellenlänge zu 3184 Å; es wurde jedoch bei 3130 Å noch kein Effekt gefunden, wohl aber ein sehr deutlicher bei 2536 Å. (Physical Review [2] 15. 550. 1920.) PRINGHEIM.*

Frederick H. Getman, *Die Einwirkung von Magnesium auf wässrige Lösungen*. Frühere Unters. über die Einw. von metallischem Magnesium auf Lsgg. von KCl (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2594; C. 1917. I. 945) haben es wahrscheinlich gemacht, daß das gel. Salz nur als Katalysator bei der Rk: $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$ fungiert. Da die bisherigen Verss. mit Mg von 99,66% Reinheit ausgeführt wurden, blieb die Frage offen, ob möglicherweise Spuren von Verunreinigungen die Reaktionsfähigkeit des Mg beeinflussen. Infolgedessen* wurden neue Verss. mit chemisch reinem, durch Dest. im Vakuum erhaltenen Mg ausgeführt. Derartiges Mg reagiert mit einer 0,1 mol. Lsg. von KCl ebenso leicht wie Mg, das weniger als 0,5% Verunreinigungen enthält. Ähnlich wie gegenüber 0,1 mol. KCl-Lsgg. verhält sich Mg gegenüber 0,1 mol. Lsgg. zahlreicher anderer Elektrolyte. Die oben angeführte Hypothese erhält dadurch eine weitere Stütze. In Lsgg. von Salzen, die hydrolysiert werden, wird die Entw. von H_2 beschleunigt, wenn die Base des Salzes schwach ist, und verzögert, wenn sie stark ist. Nichtelektrolyte scheinen keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben. Dies spricht dafür, daß die katalytische Wirksamkeit eines gel. Salzes gegenüber der Rk. zwischen Mg und W. nicht den unionisierten Molekülen, sondern den Ionen des Salzes zuzuschreiben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 596—604. April [3/2.] 1917. Stamford, Conn. Hillaide Lab.) BUGGE.

Rob. Kremann und Rob. Müller, *Das elektromotorische Verhalten einiger binärer Metall-Legierungen*. XII. Mitteilung. *Das elektromotorische Verhalten der Zink-Magnesium-Legierungen*. (XI. vgl. KREMANN u. RUDERER, Ztschr. f. Metallkunde 12. 403; C. 1921. I. 485.) *Zn-Mg-Legierungen* bleiben beim Liegen an der Luft bis auf die B. eines weißen Überzugs unverändert. Bei der Unters. der Kette $Zn | 1 \text{ Mol } MgSO_4 \text{ in W. } | Zn_xMg_{(1-x)}$ zeigten sich die Legierungen mit 0 bis 60 Atom-% Zn teils um 250—350, teils um rund 700 Millivolt edler als Mg, während Zn-reichere Legierungen praktisch das Zn-Potential aufwiesen. Vf. meinen, daß Mg in den Zn-Legierungen in besonders hohem Maße zur Passivierung neigt. (Ztschr. f. Metallkunde 12. 411—13. 1/11. 1920.) GROSCHOFF.

Theodore W. Richards und Norris F. Hall, *Versuch einer Trennung der isotopen Formen des Bleies durch fraktionierte Krystallisation*. Blei aus australischem Carnotit, das ungefähr 1 Teil gewöhnliches Pb auf 3 Tle. Ra G mit Spuren Ra B enthielt, wurde mehr als 1000-mal als Nitrat umkrystallisiert, und die Endfraktionen wurden einem Reinigungsverf. unterworfen. Die At.-Geww. der auf diese Weise aus den Endfraktionen der Krystall- und Mutterlaugenreihe erhaltenen Bleisorten stimmten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen (6 : 100000) miteinander überein. Hinsichtlich der β -Strahlenaktivität ergab sich ebenfalls Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen (1%). Diese Beobachtungen beweisen, daß die Nitate von Ra D und Pb einerseits, von Ra B und Pb andererseits, wenn überhaupt, höchstens durch 100000 Krystallisationen getrennt werden

könnten. Die molaren Löslichkeiten der Nitrats sind also wahrscheinlich identisch und die Hypothese, daß Isotope durch Krystallisation tatsächlich untrennbar sind, erhält so eine starke Stütze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 531—41. April. [29/1.] 1917. Cambridge, Mass. HARVARD Univ., GIBBS Memorial Lab.) BUGGE.

Robert Kremann und Karl Battig, *Das elektromotorische Verhalten einiger binärer Metall-Legierungen*. XIII. Mitteilung. *Die Quecksilber-Natrium-Legierungen*. (XII. vgl. KREMANN u. MÜLLER, Ztschr. f. Metallkunde **12**. 411; C. 1921. I. 521.) Vff. diskutieren die bisherigen Verss. über das *elektromotorische Verh. der Na-Amalgame*, geben eine graphische Darst. derselben besonders nach den Verss. von HABER u. SACK (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 248; C. 1902. II. 725) und teilen eigene Verss. bei Zimmertemp. an den Ketten $\text{Hg} | \frac{1}{10} \text{ n. NaJ}$ in Pyridin | $\text{Hg}(1-x)\text{Na}_x$ und $\text{Hg} | 1 \text{ n. Na}_2\text{SO}_4$ in W. | $\text{Hg}(1-x)\text{Na}_x$ mit. Im Intervall 0 bis 25 Atom-% Hg werden bei der erstgenannten Kette (statt, wie zu erwarten, das Na-Potential) mit sinkendem Na-Gehalt infolge Deckschichtenbildung immer edlere Potentiale gemessen, bis man das um etwa 300 Millivolt edlere Potential Na_2Hg erhält. Das Potential zeigt weiter einen stufenweisen Abfall (um ca. 200 Millivolt) nach der edleren Seite bei etwa 50, 66, 80 Atom-% u. schließlich einen größeren Abfall bei etwa 95 Atom-% zum Potential des Hg. Elektromotorisch treten also nur die Verb. Na_2Hg , NaHg , NaHg_2 , u. NaHg_4 merklich hervor. In wss. Lsg. werden ergeblich unedlere (und schwankendere) Potentiale als in Pyridinlsg. gemessen statt der erwarteten edleren; vielleicht kommen sie durch Bloßlegung Na-reicherer Anteile zustande. (Ztschr. f. Metallkunde **12**. 414—24. 1/11. 1920.) GROSCHUFF.

W. W. Coblentz und H. Kahler, *Die spektrale photoelektrische Empfindlichkeit des Silbersulfids*. In einem Galvanometerkreis wird die elektrische Widerstandsänderung von Silbersulfid bei Bestrahlung mit spektral zerlegtem Licht untersucht, und zwar bei Zimmertemp. und bei -157° ; es wurden sowohl Proben von Akanthit als synthetisch hergestelltes Sulfid benutzt, das letztere in dünnen, ausgehämerten Platten; der Grad dieser mechanischen Bearbeitung ist nicht ohne Einfluß auf den untersuchten Effekt. Das Mineral zeigt bei Zimmertemp. infolge der Belichtung zuerst eine Erhöhung der Leitfähigkeit, nach einiger Zeit wird der Strom aber wieder schwächer, schließlich sogar schwächer als ohne Belichtung, wohl infolge auftretender Polarisierung; bei tiefer Temp. verschwindet diese Polarisationserscheinung. Bei Zimmertemp. liegt das Maximum der Wrkg. bei $1,35 \mu$, u. ein sekundäres Gebiet hoher Empfindlichkeit zwischen $0,8$ und 1μ . Bei -158° ist das Maximum sehr deutlich ausgeprägt bei $1,2 \mu$ mit nach beiden Seiten symmetrisch verlaufendem Abfall. Das synthetische Sulfid ist bei Zimmertemp. unempfindlich, dagegen bei -157° zeigt sich der Effekt mit einem scharfen Maximum bei Bestrahlung der Substanz mit Licht der Wellenlänge $1,05 \mu$. (Physical Review [2] **13**. 291—92. 1919.) PRINGSHEIM.*

Robert Kremann und Adolf Mehr, *Das elektromotorische Verhalten einiger binärer Metall-Legierungen*. XIV. Mitteilung. *Das elektromotorische Verhalten der Legierungen des Kaliums mit Quecksilber, Cadmium und Zink*. (XIII. vgl. KREMANN und BATTIG, Ztschr. f. Metallkunde **12**. 414; vorverst. Ref.) 1. *Hg-K-Legierungen*. Vff. erörtern ausführlich die früheren Messungen, besonders von REUTER (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 801; C. 1902. II. 1290), welche graphisch dargestellt werden, u. teilen eigene Verss. an der Kette $\text{Hg} | \frac{2}{1000} \text{ n. KCl}$ in Pyridin | $\text{Hg}_x\text{K}(1-x)$ mit. Infolge Deckschichtenbildung erhält man bei 0—50 Atom-% Hg statt des erwarteten K-Potentials bedeutend edlere Potentiale. Ein Potentialsprung ist bei 50 Atom-% Hg nicht erkennbar, dagegen (um etwa 200 Millivolt) bei etwa 75 Atom-% Hg. Bei 97 Atom-% Hg erfolgt der Potentialabfall zum Potential des Hg. Die Verb. KHg u. KHg_2 zeigen elektromotorisch scheinbar das gleiche Verh.; ebenso verhalten sich KHg_3 , K_2Hg_6 u. KHg_6 , praktisch einander scheinbar gleich.

2. *Cd-K-Legierungen*. In der Kette $\text{Cd} | \frac{2}{1000}\text{-n. KCl in Pyridin} | \text{Cd}_x\text{K}_{(1-x)}$ wurden bei 0–87,5 Atom-% Cd statt des K-Potentials Deckschichtenpotentiale, die mit steigendem Cd-Gehalt immer edleren Werten entsprechen, bei 87,5–91,5 konstante Potentiale, die um 300 Millivolt unedler als Cd sind, gemessen. Elektromotorisch tritt also anscheinend nur die Verb. KCd_2 hervor, nicht die Verb. KCd_{11} .

3. *Zn-K-Legierungen*. In der Kette $\text{Zn} | \frac{2}{1000}\text{-n. KCl in Pyridin} | \text{K}_{(1-x)}\text{Zn}_x$ schwankten die Werte noch stärker als bei den übrigen K-Legierungen. Außerdem neigen die Legierungen in hohem Maße zur B. von Deckschichten. Das Potential fällt mit steigendem Zn-Gehalt zunächst rasch um etwa 600–700 Millivolt nach der edleren Seite, bleibt von 20–60 Atom-% Zn ungefähr auf gleicher Höhe, fällt von 60–80 Atom-% Zn um weitere 600 Millivolt, bleibt von 80 bis 92 Atom-% praktisch konstant u. fällt schließlich zum Zn-Potential ab. Ein Hinweis auf die Verb. KZn_{12} ist nicht zu sehen. Vermutlich durch Deckschichten wird scheinbar eine Verb. KZn_8 vorgetäuscht. (Ztschr. f. Metallkunde 12. 444–55. 15/11. 1920.)

GROSCHUFF.

F. Zambonini, *Normales Wismutwolfram- und -molybdat. Ihre Beziehungen zu den entsprechenden Bleiverbindungen*. Vf. hat nachgewiesen (Rivista ital. di miner. 45. 1 [1915]), daß die Metalle der seltenen Erden in vielen Arten von Verbb. isomorphogen mit Ca, Sr, Ba u. Pb sind. In vorliegender Arbeit werden das n. Wolfram- und Molybdat des Wismuts beschrieben und mit Hilfe der thermischen Analyse der beiden Systeme $\text{PbWO}_4\text{-Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ u. $\text{PbMoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ näher charakterisiert. $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ u. $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ zeigen mit den entsprechenden Pb-Salzen die denkbar größte Übereinstimmung der kristallinen Struktur; trotzdem ist die Mischbarkeit im festen Zustande sehr gering und nur unter besonderen experimentellen Bedingungen erkennbar. Vf. geht dann noch ausführlich auf kristallographische Fragen ein u. führt aus, daß typische, gemischte Krystalle, deren Komponenten chemische und strukturelle (kristallographische) Beziehungen zeigen, u. für die die röntgenographische Analyse die Gültigkeit der BRAVAISEschen Struktur ergeben hat, unterschieden werden müssen von solchen, welche nur homogen erscheinen, deren Komponenten aber weder chemische, noch kristallographische Beziehungen aufweisen. — n. *Wismutwolfram-*, $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$. Durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Bi_2O_3 u. WO_3 . Graugrüne Blätter. Bestimmbare Krystalle sind schwierig zu erhalten. Monoklin, $a : b : c = 1,006 : 1 : 1,520$, $\beta = 90^\circ 34'$, $F. 832^\circ$. Dimorph, durch Erhitzen der monoklinen Phase mit NaCl entstehen weißliche, opake, bipyramidale Krystalle der tetragonalen Phase ($F. 643^\circ$), die denen der Yttrium- u. Cergruppe, sowie der Ca-Gruppe entsprechen. — n. *Wismutmolybdat*, $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Kleine, bipyramidale, tetragonale Krystalle, $a : c = 1 : 1,5636$, $D. 6,07$. Bzgl. der thermischen Unters. muß auf die Tabellen und Diagramme des Originals verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 50. II. 128–46. Sept. 1920. Turin, Mineralog. Inst. d. Univ.)

POSNEE.

Otto Stuhlman jr., *Über die photoelektrische Grenzwellenlänge des Platins und des Silbers*. (Vgl. Physical Review [2] 13. 10; C. 1920. III. 763.) Bei dünnen, keilförmigen Metallschichten, die von „rückwärts“ belichtet werden, stehen für jede Wellenlänge die ausgelösten Photoströme in einem bestimmten Verhältnis zur Masse pro qcm in der Metallschicht; die Neigung der Kurve, welche die Abhängigkeit der Stromstärke von der Schichtdicke nahe dem Anfang des Keils darstellt, gegen die Nullachse, gibt daher ein direktes Maß für die lichtelektrische Emission einer Schicht von molekularer Dicke. Bestimmt man dieses Maß für verschiedene Wellenlängen, so kann man die Grenzwellenlänge extrapolieren. Um die Grenzwellenlänge aufzufinden, ist es vorteilhafter, nicht die Photoströme selbst, sondern ihre Logarithmen als Funktion der Wellenlänge aufzutragen, da diese Kurven die Abszissenachse unter sehr viel steileren Winkeln

schneiden. Auf diese Weise wurde die Grenzwellenlänge erhalten für Platin: $\lambda_0 = 284 \mu\mu$, und für Silber: $325 \mu\mu$. (Physical Review [2] 15. 549—50. 1920.)

PRINGSHEIM.*

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Johann Jakob, *Zur Konstitution der Silicate*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 108. 229; C. 1919. III. 556). Vf. entwickelt systematisch *Koordinationsformeln für die verschiedensten Silicate*, wie sie sich aus Genesis, Metamorphose und chem. Verhalten feststellen lassen. Daraus ergibt sich auch eine zweckentsprechende *chemische Systematik und Nomenklatur der Silicate*. Die Umwandlungen, aus denen man sonst Rückschlüsse auf die Konstitution zu ziehen pflegt, sind bei den Silicaten im Laboratorium in der Regel nicht durchführbar. In der Natur sind jedoch zahlreiche Umwandlungen in den verschiedenen Prodd. der Metamorphose und der Verwitterung realisiert; durch ein vergleichendes Studium sämtlicher Umwandlungsprodd. irgend eines *Minerals* läßt sich dessen *Konstitution* erschließen. Die neuen Formeln gestatten wichtige Einblicke in *das chemische Geschehen der Gesteinswelt*, besonders im *Magma*.

1. *Silicate mit einfachen Kieselsäureionen*. Als Prototyp der Silicate sieht Vf. das *Hexaoxysilicat* $[\text{SiO}_6]_R_6$, an, bei welchem im Sinne der Koordinationslehre um ein Si-Atom mit der maximalen Koordinationszahl 6, in der ersten Sphäre 6 Atome O in den Ecken eines regulären Oktaeders gelagert sind, während 8 einwertige Metallatome R in einer zweiten Sphäre gebunden sind. Bei höheren Temp. dissoziieren die Hexaoxysilicate (z. B. *Asperolith* $[\text{SiO}_6]\text{CuH}_6$) leicht zu *Pentaoxysilicaten* (*Chryso-kolla* $[\text{SiO}_5]\text{CuH}_4$) und *Tetraoxysilicaten* (*Dioptas* $[\text{SiO}_4]\text{CuH}_2$). Durch Komplexbildung kann die freie *Hexaoxykieselsäure*, $[\text{SiO}_6]\text{H}_8$, stabilisiert werden, z. B. $[\text{Si}(\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_3)_6]\text{H}_8$ und $[\text{Si}(\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{WO}_3)_6]\text{H}_8$. In ähnlicher Weise wird auch die *Tschermaksche Molekel*, $[\text{SiO}_6]_3\text{Al}_2\text{Mg}(\text{Fe})$ (*Prismatin*) bei der B. fester Lsgg. stabilisiert. — Sehr häufig und sehr beständig sind die *Pentaoxysilicate*. Zu ihnen gehören *Andalusit*, $[\text{SiO}_5]_2\text{Al}_2$ (aus dem sich durch HF *Topas*, eine feste Lsg. von $[\text{SiO}_5\text{F}]\text{Al}_2\text{H}_2$, $[\text{SiO}_4\text{F}_2]\text{Al}_2$, und vielleicht $[\text{SiO}_5]_2\text{Al}_2\text{H}_2$, bildet), ferner *Titanit*, $[\text{SiO}_5] \cdot [\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Dololith}, [\text{SiO}_5]_2\text{BCaH}_2$, *Euklas*, $[\text{SiO}_5]_2\text{AlBeH}$, *Hemimorphit*, $[\text{SiO}_5]_2\text{Zn}_2\text{H}_2$, *Klinodrit*, $[\text{SiO}_5]_2\text{ZnCaH}_2$, *Gadolinit*, $[\text{SiO}_5]_2\text{YBeFe}$, *Hüllebrandit*, $[\text{SiO}_5]_2\text{Ca}_2\text{H}_2$, *Cuspidin*, $[\text{SiO}_5\text{F}_2]\text{Ca}_2$ und $[\text{SiO}_5\text{F}_3]\text{Ca}_2$. Dagegen sind *Tetraoxysilicate* sehr selten, offenbar infolge Neigung zur Komplexbildung und Polymerisierung. *Bementit*, $[\text{SiO}_4]_2\text{MnH}_2$, gehört vielleicht hierher.

2. *Silicate mit komplexen Kieselsäureionen*. Das Hexaoxykieselsäureion hat die Eigenschaft, SiO_2 unter B. komplexer Ionen aufzunehmen. Vf. denkt sich dies durch Anlagerung an zwei räumlich benachbarte koordinierte O-Atome. Auf diese Weise erhält man zunächst *Monosilicohexaoxysilicate*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6]_R_6$, z. B. *Serpentin*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Mg}_3[\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$, *Rewodanskit*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot [\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}][\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$, *Nontronit*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}[\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$, *Kaolin*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Al}_2[\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$ und $[\text{SiO}_2] \cdot \text{Al}_2[\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$. Das in diesen Mineralen enthaltene W. wird als an die beiden H-Ionen gebunden aufgefaßt, wobei ein O-Atom mit der Koordinationszahl 4 sich bildet. Ein Analogon dazu bildet *Ottrelith*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Al}_2(\text{Fe}^{\text{III}})[\text{H}_2 \cdot \text{OFe}^{\text{III}}]$. — Durch Anlagerung zweier SiO_2 -Gruppen können *Disilicohexaoxysilicate*, $[2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6]_R_6$ entstehen, z. B. *Meerschaum*, $[2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6]\text{Mg}_2\text{H}_4 + x \text{aq}$, *Röttisit*, $[2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6]\text{Ni}_2\text{H}_4 + 4 \text{aq}$, *Gymnit* (*Deweylit*), $[2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Mg}_2[\text{H}_2 \cdot \text{OMg}]_2$, *Venasquit*, $[2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Al}_2[\text{H}_2 \cdot \text{OFe}^{\text{III}}]$. Theoretisch ist die Möglichkeit von cis-trans-Isomerie gegeben. Der Meerschaum kann sowohl aus Gymnit als auch aus Serpentin entstanden aufgefaßt werden.

Durch Anlagerung von 3 SiO_2 -Gruppen wird eine gewisse koordinative Sättigung erreicht. Deutlicher kommt dies zum Ausdruck, wenn man das entstandene *Trisilicohexaoxysilicat*, $[3\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6]_R_6$, in der Form $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_3]_R_6$ schreibt. Das Oktaeder-

schema läßt die Möglichkeit von Spiegelbildisomerie erwarten. Zu dieser Verbindungs-kategorie gehören die *Pyroxene*, *Enstatit* $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]\text{Mg}_2(\text{Fe}^{\text{II}})$, *Diopsid*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]\text{Mg}_2(\text{Fe}^{\text{II}})\text{Ca}_2$, *Jadeit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]\text{Al}_2\text{Na}_2$, und viele ihrer Hydrolysenprodd., *Talk*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]\text{Mg}_2\text{H}_2$, *Genthit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]\text{Mg}_2(\text{Ni})\text{H}_4$, *Pyrophyllit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]\text{Al}_2\text{H}_2$. Die frühere Auffassung der Pyroxene als koordinativ ungesättigte Verb. gibt Vf. auf zugunsten der obigen Formel mit Rücksicht auf die leichte Talkisierung der Pyroxene und das Olivin-Pyroxengleichgewicht. Talk u. Pyrophyllit können auch aus Monosilicohexa-oxy-silicaten (Serpentin, bezw. Kaolin) hervorgegangen sein, bezw. in sie übergehen. Titan-dioxydhaltige Pyroxene dürften Moll. etwa der Formel $[\text{Ti}(\text{SiO}_4)_2]\text{R}_2$ bilden, weil Ti basischer als Si ist.

Nach Erlangung der koordinativen Sättigung (in der „ersten Stufe“) ist das Aufnahmevermögen für SiO_2 noch nicht erloschen; die SiO_2 -Gruppen lagern sich kettenförmig in verschiedenen weiteren Stufen (vom Vf. je nach Zahl der Glieder als „zweite“ oder „dritte Stufe“ unterschieden an die in „erster Stufe“ addierten SiO_2 -Gruppen an. Auf diese Weise kommt man schließlich zum in dritter Stufe koordinativ gesättigten *Ennea-silicohexa-oxy-silicat*, $[\text{SiO}_6(\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3]\text{R}_3$ oder $[\text{Si}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3]\text{R}_3$. Hierher dürften folgende *Zeolithe* gehören *Mordenit* $[\text{Si}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Al}_2[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ca}(\text{K}_2, \text{Na}_2)]$, *Ptilolith*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Al}_2[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ca}(\text{K}_2, \text{Na}_2)]$. Durch Aufnahme von 6 Molekeln W. kann die achtbasische Ennea-silicohexa-oxykieselsäure in eine 20-basische Säure übergehen, deren Salze folgende Zeolithe sind: *Laubaniit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3] \cdot [\text{H}_2\text{OAl}]_4[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ca}]_4$, *Gonnardit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3] \cdot [\text{H}_2\text{OAl}]_4[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ca}]_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}]_4$, *Faujasit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Al}_4[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ca}][\text{H}_2\text{ONa}]_4\text{H}_4$. Anlagerungsverb. „vierter Stufe“ scheinen in der Natur nicht aufzutreten.

3. Als *Silicatosalze* bezeichnet Vf. Verb., bei denen Kieselsäure an ein basischeres Zentralatom als Si, z. B. Al, Fe^{III} , Fe^{II} , Mg angelagert ist. Zu den *Tetraoxy-silicatosalzen*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2]\text{R}_2$ (*Tritetraoxy-silicatoaluminat* oder *Trisilicohexa-oxyaluminat*) rechnen *Nephelin*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2]\text{Al}_2\text{Na}_2$, *Sodalith*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_2 \cdot \text{NaCl}$, *Noscan*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, *Hauyn*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_2 \cdot \text{CaSO}_4$, *Cancriunit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_2 \cdot (\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{CO}_3$, *Helvin*, $[\text{Be}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Mn}_2\text{Fe} \cdot \text{FeS}$, *Danalith*, $[\text{Be}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{MnFe}_2$, *ZnS*, *Muscovit* (*Sericit*), $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2]\text{Al}_2\text{KH}_2$, *Paragonit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2]\text{Al}_2\text{NaH}_2$, *Ultramarine*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_6 \cdot \text{Na}_2\text{S}$, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_2 \cdot (\text{Na}_2\text{S})_2$ und $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Al}_2\text{Na}_6 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$. Einem gemischten Typus gehört *Spurrit*, $[\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)]\text{Ca}_2$ an. Die SiO_4 -Gruppe kann unter Umständen auch koordinativ einwertig erscheinen, z. B. *Axinit*, $[\text{B}(\text{SiO}_4)] \cdot \text{Al}_2[\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{H}]$ oder $[\text{B}(\text{SiO}_4)] \cdot \text{Al}_4[\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})]$, da B für O gewöhnlich die maximale Koordinationszahl 4 hat. — Zu den *Pentaoxy-silicatosalzen*, $[\text{Al}(\text{SiO}_5)]\text{R}_2$ gehört möglicherweise *Sillimanit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_5)]\text{Al}_2$, während dem *Disthen* die Formel $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2] (\text{AlO})_2$ zugeschrieben wird und *Andalusit* polymer sein dürfte. — *Hexaoxy-silicatosalze*. Der *Dumortierit* enthält in manchen V. auch Borsäure. Statt als Hexaoxy-silicat $[\text{SiO}_6]\text{Al}_2$ ist er deshalb besser als $[\text{Al}(\text{SiO}_6)]\text{Al}_2$ bezw. $[\text{Al}(\text{SiO}_6)] \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{BO}_2\text{H}$ zu formulieren.

Die Silicatosalze vermögen ebenfalls durch Aufnahme weiterer SiO_2 -Gruppen in zweiter usw. Stufe höher silicierte Verb. zu bilden. Zu den *Trisilicotetraoxy-silicatosalzen*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2]\text{R}_2$, (*Hexasilicohexa-aluminaten*) gehören *Leucit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2[\text{K}_2(\text{Na})]$, *Analcim*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}]_2$, *Laumontit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_4[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ca}]_2$, möglicherweise auch *Beryll*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2]\text{AlBe}_2$, u. *Agalmatholith*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2]\text{Al}_2\text{H}_2$. Leucit wandelt sich leicht in Orthoklas u. Nephelin nach der Gleichung:

$$2[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2[\text{Na}, \text{K}] \rightarrow [\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2]\text{Al}_2\text{K}_2 + [\text{Al}(\text{SiO}_4)_2]\text{Al}_2\text{Na}_2$$

um. Ähnlich bildet sich unter gleichzeitigem Basenaustausch aus Laumontit Orthoklas u. *Prehnit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2]\text{AlCa}_2\text{H}_2$. Beryll zeigt häufig Umwandlung in *Bertrandit*, $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2] \cdot \text{Be}_2[\text{H}_2\text{OBe}]$. — *Hexasilicotetraoxy-silicatosalze* sind *Orthoklas*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot$

$\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{K}_2$, *Abit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_2 \text{Al}_2 \text{Na}_2]$, *Marialith*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2 \text{Na}_2 \cdot \text{NaCl}$, wahrscheinlich auch *Eudidymit*, $[\text{Be}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_2] \text{Be}_2 \text{Na}_2 \text{H}_2$. — *Trisilicopentaoxysilicatosalze* liegen wahrscheinlich im *Nasonit*, $[\text{Pb}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2]$, $\text{Pb}_2 \text{Ca}_2 \cdot \text{CaCl}_2$, und *Ganomalith*, $[\text{Pb}(\text{SiO}_5 \cdot \text{SiO}_2)_2]$, $\text{Pb}_2 \text{Ca}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, ein *Hexasilicohexaoxysilicatoalumi* im *Pollux*, $[\text{Al}(\text{SiO}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_2] \text{Al}_2 \text{Ca}_2 \text{H}_2$, vor. — *Trisilicohexaoxysilicatosalze* sind in der Natur sehr häufig, z. B. *Olivin*, $[\text{Mg}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2]$, $(\text{Mg}, \text{Fe})_{11}$, *Zoisit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_5 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2 \text{Ca}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, *Epidot*, $[\text{Al}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2 [\text{Ca}, \text{Fe}]_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$, *Orthit (Allanit)*, $[\text{Al}(\text{SiO}_5 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot [\text{Al}, \text{Ce}]_2 [\text{Ca}, \text{Fe}]_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$, *Eukryptit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2] \text{Al}_2 \text{Li}_2$, sowie als Kunstprod. $[\text{Al}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{Al}_2 \text{Li}_2 \cdot \text{LiBr}$. Die *Serpentinisierung* des *Olivins* läßt sich durch die Gleichung:
 $[\text{Mg}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2] \text{Mg}_2 \text{Fe}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 3[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Mg}_3 [\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2] + \text{Fe}_2\text{O}_3$
darstellen; eigentlich handelt es sich dabei jedoch um zwei parallel verlaufende Vorgänge: Dissoziation des Olivinradikals $[\text{Mg}(\text{SiO}_6 \cdot \text{SiO}_2)_2]$ in Serpentinradikale $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6]$ (infolge der hohen Atomdichte in der Nähe des Koordinationszentrums, die zu einer Art „sterischer Hinderung“ führt) und partielle Hydrolyse. — Hexasilicohexaoxysilicatosalze sind noch nicht aufgefunden.

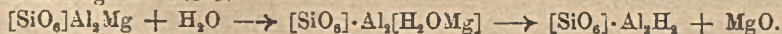
Die Amphibole sind konstitutionell schwer bestimmbar; doch ergibt sich aus Prodd. der Metamorphose, daß in *Amphibolen* und *Pyroxenen* dieselbe Atomgruppe $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2]$ vorhanden sein muß. Für beide Mineralgruppen läßt sich die *Talkisierung* und die *Serpentinisierung* durch die Gleichungen:

$[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2] \text{Mg}_2 \text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow [\text{Si}(\text{SiO}_4)_2] \text{Mg}_2 \text{H}_2 + \text{CaCO}_3$, bzw.:
 $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \text{Mg}_2 \text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow [\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \text{Mg}_2 \cdot \text{OH}_2 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{SiO}_2$
darstellen. Faßt man die Amphibole als Polymerisationsprodd. der Pyroxene auf, so ergibt sich für das *Pyroxen-Olivingleichgewicht* folgende Auffassung:

$3([\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Mg}_2) \rightleftharpoons [\text{Mg}(3 \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6)_3] \cdot \text{Mg}_{11} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6)_2] \cdot \text{Mg}_{11} + 6 \text{SiO}_2$
nach welcher Amphibol in der Schmelze als (instabiles) Zwischenprod. von 3-facher Molekulargröße des Pyroxens auftritt.

4. *Koordinationsverbb. höchster Ordnung*. Bei diesen fungiert ein Atomkomplex als Koordinationszentrum. *Turmalin* läßt sich nach der Formel $4A + B$ gebaut auffassen. In dieser bedeutet A das Radikal $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \text{R}_3$, und B das Radikal $[\text{Al}(\text{B}_2\text{O}_7)_2] \text{Al}$. B fungiert als Koordinationszentrum mit der Koordinationszahl 4. Ersetzt man R_3 in A durch $[\text{Al}_2 \text{KH}_2]$, so hat man in A das *Muscovitmolekül*. Tritt in *Turmalin Fluor* ein, so erhält man $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2 (\text{SiO}_4 \text{F})] \text{R}_3$, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2 (\text{SiO}_4 \text{F})] \text{R}_7$, $[\text{Al}(\text{SiO}_4) (\text{SiO}_4 \text{F})] \text{R}_7$ für A. Obige *Turmalinformel* faßt die drei bekannten *WÜLFING*-schen Formeln zusammen, während die *TSCHERMAKSche* Formel $\text{Si}_{12} \text{B}_3 \text{Al}_3 \text{Mg}_{13} \text{H}_9 \text{O}_{61}$ damit nicht vereinbar ist. Sie läßt eine ganze Anzahl geometrischer und Spiegelbildisomeren vorhersehen. Sie erinnert an die Eigenschaft mancher Silicate, noch mit anderen Stoffen *Doppelverbb.* zu bilden (z. B. *Nephelin* mit *NaCl Sodalith*).

5. *Über den Hydrolysenprozeß; Einlagerungsverbb.* Viele Silicate haben die Eigenschaft, bald mit, bald ohne *Krystallwasser* zu *krystallisieren*, z. B. *Chlorite* und *Zeolithe*. Mit Rücksicht auf den meist leichten *Basenaustausch* nimmt *Vf.* an, daß sich das *W.* zwischen Metallion und Säurerest einschleibt n. dadurch die *Dissoziation (Hydrolyse)* ermöglicht. Bei der *TSCHERMAKSchen* Molekel (*Prismatin*) hat man z. B. folgende Reihe:



Die beiden *H*-Atome des sauren Salzes vermögen noch ein *Molekül W.* aufzunehmen unter B. von $[\text{SiO}_6] \cdot \text{Al}_2 [\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$. Andererseits kann das *MgO* als *MgCO*, oder *Mg(OH)*, *krystallisieren* oder auch sich an andere Silicate anlagern, wie z. B. in *Amesit*, $[\text{SiO}_6] \cdot \text{Al}_2 [\text{H}_2 \text{OMg}] \cdot \text{Mg}_2 (\text{OH})_2$. Bei *Nephelin* sind zwei Arten der *Hydrolyse* möglich: B. von *Paragonit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \text{Al}_2 \text{NaH}_2$, oder B. von *Natrolith*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \text{Al}_2 \text{Na}_2 \text{H}_4$. *Natrolith*, *Skolezit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot [\text{Al}(\text{H}_2 \text{OCa})] \text{H}_4$, *Edingstonit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot [\text{Al}(\text{H}_2 \text{OBA})] \text{H}_4$, *Prehnit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{AlCa}_2 \text{H}_2$, lassen sich leicht ineinander

überführen. *Apophyllit* hat die Formel $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_3] \cdot [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}]_2 \text{H}_2\text{K}$ bei Ggw. von Fluor etwa $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_3(\text{SiO}_4\text{F})] \cdot [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}]_2 \text{H}_2\text{K}$, *Zeophyllit*, $[\text{Ca}(\text{SiO}_4)_3(\text{SiO}_4\text{F}_2) \cdot \text{Ca}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}] \text{H}_2$, *Strigovit*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Al}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mg}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, *Pseudodzeylit*, $[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6] \cdot \text{Mg}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mg}][\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2]$, *Aphrodit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Mg}[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mg}]_2$, *Anawit*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_3] \cdot [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}]_2 \text{H}_2$, *Pektolith*, $[\text{Si}(\text{SiO}_4)_2] \cdot \text{Ca}_2 \text{Na}_2 \text{H}_2$, *Ussingit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_2] \cdot \text{AlNa}_4 \text{H}_2$, *Heulandit*, $[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2)_3] \cdot [2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}][\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}] \text{H}_4$.

Die *wasserhaltigen silicatischen Minerale* umfassen: 1. Verb. mit komplexen Hydrationen (Laumontit, Analcim); 2. saure Salze vielbasischer Säuren (Natrolith, Prehnit); 3. saure Salze, die zugleich Hydrationen enthalten (Skolezit, Apophyllit); 4. Doppelverb., die aus einer wasserhaltigen Verb. nach 1. bis 3. und einer in zweiter Sphäre addierten OH-haltigen Verb. bestehen (Amesit, Strigovit); 5. Doppelverb., die aus einer wasserfreien Verb. u. einer in zweiter Sphäre addierten OH-haltigen Verb. bestehen (Zoisit, Epidot). Ihre Bildungsweise kann zweierlei Art: a) vollständige oder teilweise Neutralisation einer Säure mit einer Base (eventuell mit nachfolgender Abspaltung oder Aufnahme von W.); b) Einlagerung von W. in Neutralsalze (eventuell mit nachfolgender hydrolytischen Dissoziation zu sauren Salzen) (Helv. chim. Acta 3. 669—704. 1/10. [30/6.] 1920. Zürich, Mineral-petrogr. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

B. Gudden und R. Pohl, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit von Diamanten.

Diamant zeigt bei Anwendung hoher elektrischer Felder eine lichtelektrische Leitfähigkeit, die bei längerer Bestrahlung mit dem wirksamen Licht abnimmt u. ganz verschwindet; durch Bestrahlung mit ultrarotem Licht wird der Diamant aus diesem „ermüdeten“ Zustand, der dem Erregungszustand eines Phosphors analog zu sein scheint, wieder in den Normalzustand zurückverwandelt, und diese Rückbildung ist gleichfalls von einer vorübergehenden Erhöhung der Leitfähigkeit begleitet, während sonst am unerregten Diamanten langwelliges Licht einen solchen Effekt nicht hervorzurufen imstande ist. Vielmehr beginnt für den unerregten Diamant der lichtelektrische Leitungseffekt etwas oberhalb $600 \mu\mu$ und steigt — auf gleiche Energie des einfallenden Lichts umgerechnet — mit abnehmender Wellenlänge stetig an (verfolgt bis $254 \mu\mu$). Dies gilt jedoch nur für einen Diamanten, der bis ins äußerste Ultraviolett vollkommen lichtdurchlässig ist. Zwei weitere untersuchte Proben, die ein Gebiet selektiver Lichtabsorption in der Gegend von $300 \mu\mu$ aufweisen, geben in diesem selben Gebiet ein deutliches relatives Minimum der lichtelektrischen Leitfähigkeit. Vermutlich werden solche Absorptionsgebiete durch kolloidale Beimengungen fremder Metalle verursacht, und infolge der Absorption der betreffenden Wellenlängen in der Beimengung kommt von diesen Lichtarten eine relativ geringere Energie in den Diamantatomen selbst zur Wrkg. (Ztschr. f. Physik 3. 123—29. 1920.)

PRINGSHEIM.*

D. Organische Chemie.

Howard Mc Kee Elsey, Leitfähigkeit und Viscosität von Lösungen in Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Propylamin. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42 2080; C. 1921. I. 130.) Bei $-33,5^\circ$, Kp. des fl. NH_3 , sind von 80 geprüften Salzen nur AgNO_3 , AgJ , LiCl , $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ und die Hydrochloride der als Lösemittel verwendeten Basen in diesen so weit löslich, daß Leitfähigkeitsmessungen gemacht werden können. Die Leitfähigkeit des AgNO_3 in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ geht bei abnehmender Konz. durch ein Maximum (etwa 1-n. Lsg.) und dann durch ein Minimum; mit dem Maximum fällt nahezu ein starkes Ansteigen der Viscosität zusammen. AgJ ist außerordentlich ll. in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; die Dissoziation des Salzes ist aber nur sehr klein, denn die Leitfähigkeit beträgt nur etwa $\frac{1}{1000}$ von der des AgNO_3 . Die Lsg. von $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ hat auch bei etwa 1-n. Konz. ein Maximum der Leitfähigkeit, dem

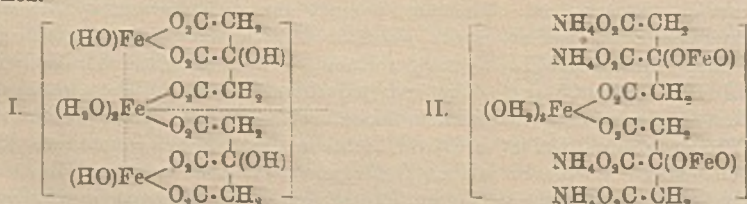
wieder ein starkes Ansteigen der Viscosität entspricht; ähnlich ist das Verh. der Lsg. von $(\text{CH}_3)_3\text{NH}\cdot\text{HCl}$ in $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$. $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ erleidet in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ Aminolyse, die so langsam verläuft, daß sie durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden kann. AgJ ist in $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ gut l., hat aber in dieser Lsg. eine nur sehr kleine, mit wachsender Konz. steil abfallende Leitfähigkeit. LiCl ist von den untersuchten Salzen allein in $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$ l., u. zwar nur wenig; die Leitfähigkeit ist sehr klein. Die Löslichkeit von AgNO_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ beträgt bei $-33,5^\circ$ etwa 0,26-n., die Leitfähigkeit entspricht der der Lsg. in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$. Die tertiären Amine sind keine elektrolitischen Lösemittel. In der folgenden Tafel ist α die spezifische Leitfähigkeit, und η die Viscosität.

	$\alpha^{-25,5}$	$\eta^{-25,5}$	D. $^{-33,5}$
Ammoniak	—	0,002543	—
Äthylamin	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,005749	0,742
Dimethylamin	$2,2 \cdot 10^{-10}$	0,004368	0,727
Diäthylamin	$2,2 \cdot 10^{-8}$	0,008236	0,713
Trimethylamin	—	0,003208	0,702
Triäthylamin	—	0,007726	0,778

(Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2454—76. Dezember. [5/7.] 1920. Lawrence, Univ. of Kansas.)

FRANZ.

E. Belloni, *Die organischen Eisensalze. II. Ferricitrate und Ferriammonium-citrate*. Vf. gibt zunächst eine sehr ausführliche Zusammenstellung der seit seiner ersten Arbeit über Ferriformiate (Arch. der Pharm. 247. 123; C. 1909. I. 1540) erschienenen Veröffentlichungen über komplexe organische Eisenkationen und -anionen, sowie eine Darlegung des augenblicklichen Standes der Chemie der Ferri- u. Ferriammoniumcitrate, ohne jetzt schon die aufgestellten Hypothesen diskutieren zu wollen.



Experimenteller Teil. Molekulare Konstitution des Ferricitrats und der Ferriammoniumcitrate. I. *Ferricitrat*. Das 1873 von RIECKHER beschriebene n. Ferricitrat, $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, konnte auf keine Weise erhalten werden. Beim Lösen von frisch gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der äquimolekularen Menge Citronensäure entstand ein in seiner Struktur dem Formiat, Acetat, Benzoat u. Salicylat analoges Salz $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{3}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 8\text{H}_2\text{O}$, das bei 100° 6 Mol., bei 120° langsam die beiden letzten Mol. H_2O verliert. Diese Formel wurde durch verschiedene andere Bildungsweisen bestätigt. Das Salz ist also ein Dicitratoferricitrat, dessen einwertiges Kation der Reihe $[\text{Fe}_3\text{Ac}_3(\text{OH})_2]$ angehört (Ac = einwertiges Säureradikal). In der Tat konnte auch ein Chloroplatinat der zugrunde liegenden einsäurigen Base $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{OH})_2]\text{OH}$ erhalten werden. Der Dicitratoferritkomplex ist ziemlich beständig, und die Existenzfähigkeit eines n. Ferricitrats kann als ausgeschlossen gelten. Das komplexere Ion dürfte Struktur I. besitzen. Das Salz ist als inneres Komplexsalz aufzufassen und ist ein *Diaquodicitratodioltriferricitrat*, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot (\text{OH})_2)]_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. In gleicher Weise konnte ein analoges *Diaquodicitratodioltrichromicitrat* und das diesem entsprechende Chloroplatinat, sowie ein *Dicitratodichromiferricitrat* dargestellt werden.

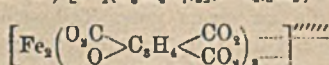
Diaquodicitratodioltriferricitrat, $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot \frac{1}{3}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 6\text{H}_2\text{O}$

Braunrote Blättchen. — *Diaquodicitratodioltrisferrichloroplatinat*, $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{PtCl}_6, 5 \text{H}_2\text{O}$. Rotbraunes Pulver. — *Diaquodicitratodioltrichromicitrat*, $[\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 6 \text{H}_2\text{O}$. In der Durchsicht blaue, violett reflektierende Schuppen; ll. in W., teilweise l. in A. — *Diaquodicitratodioltrichromichloroplatinat*, $[\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{PtCl}_6, 5 \text{H}_2\text{O}$. Violettes, kristallinisches Pulver.

II. *Rotes Ferriammoniumcitrat*. Dies Salz entsteht bei Zusatz von NH_3 zur Lsg. von Dicitratotriferricitrat. Vf. weist nach, daß das komplexe Dicitratoferrion 4 Mol. eines beliebigen Alkalis aufnehmen kann, ohne daß das Gleichgewicht gestört wird; überschüssiges Alkali zerstört den Komplex, von NH_3 werden auch bei Ggw. eines Überschusses nicht mehr als 4 Mol. aufgenommen, und eine andere Einw. findet ebenfalls nicht statt. Vf. weist nach, daß das mit 4 Mol. NH_3 entstehende Salz das *Diaquodiferrycitratotetramminoferricitrat*, $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2\}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 6 \text{H}_2\text{O}$, ist, dessen Kation die Struktur II. haben dürfte. Bei Zusatz von nur 2 Mol. NH_3 liefert das Dicitratotriferricitrat das *Diaquocitratoferrycitratodiammino-ol-diferricitrat*, $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{Fe}(\text{OH})\}_2\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2\}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 6 \text{H}_2\text{O}$. Durch B. der Chloroplatinate wird für beide Salze nachgewiesen, daß nur $\frac{1}{7}$ der vorhandenen Citronensäure ionisierbar gebunden ist. Schließlich fand Vf., daß das Ferriammoniumcitrat in erheblichem Maße die anderen Ferrisalzen gemeinsame Eigenschaft besitzt, einen Überschuß von Ferrihydroxyd aufzulösen. Die so erhaltenen Lsgg. lassen sich ohne Veränderung konzentrieren u. man erhält Blättchen, die umso zerbrechlicher und dunkler sind, je mehr Eisenhydroxyd verhältnismäßig aufgelöst war. Das Maximum des so absorbierbaren Eisenhydroxyds beträgt 6,66 Mol. für jedes Mol. des bei 110° getrockneten Dicitratotetramminotriferricitrats. Die so erhaltenen Prodd. mit wechselndem Fe-Gehalt ähneln dem käuflichen „roten Ferriammoniumcitrat“ außerordentlich. Alle diese und die folgenden Prodd. sind sehr lichtempfindlich (Dunkelkammer).

Diaquodiferrycitratotetramminoferricitrat, $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{O}_7(\text{NH}_4)_2\}_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 2 \text{H}_2\text{O}$. Granatrote Blättchen. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O . Beim Einengen der Fl. unter 50° entsteht ein Prod., das noch 3 Mol. H_2O mehr enthält und bei 100° $5 \text{H}_2\text{O}$ verliert. Das im Komplex stehende H_2O wird erst über 120° unter weitgehender Zers. abgegeben. — *Diaquocitratoferrycitratodiamminodiferricitrat*, $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{Fe}(\text{OH})\}_2\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{O}_7(\text{NH}_4)_2\}_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 2 \text{H}_2\text{O}$. Rotbraune, nicht zerfließliche Blättchen. Weniger l. in W. als das Tetramminsalz. — *Diaquodiferrycitratotetramminoferrichloroplatinat*, $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2\}_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{PtCl}_6, 3 \text{H}_2\text{O}$. Rotbraunes, kristallinisches Pulver. — *Diaquocitratoferrycitratodiammino-ol-triferrichloroplatinat*, $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeO})\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2\}_2\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{Fe}(\text{OH})\}_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{PtCl}_6, 3 \text{H}_2\text{O}$. Rotbraunes, kristallinisches Pulver.

III. *Grünes Ferriammoniumcitrat*. Wenn man unter Benutzung von 3-n. Lsgg. gleiche Mol. Trinatriumcitrat u. FeCl_3 zusammenbringt, erhält man eine rotbraune Lsg., die neben freier Citronensäure Dicitratoferricitrat enthält. Wendet man aber auf 1 Mol. FeCl_3 $1\frac{1}{2}$ Mol. Trinatriumcitrat an, so erhält man eine grüne Lsg., die neben NaCl grünes Ferrinatriumcitrat enthält. Letzteres, von der Zus. $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot \text{Na}_2\text{H}_2$, kann man isolieren, wenn man das NaCl durch Dialyse entfernt. Läßt man 2 Mol. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der Wärme mit 3 Mol. Citronensäure reagieren, so erhält man die freie *Tricitratodiferrisäure*, $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]_2\text{H}_2$, die bei der Neutralisation mit 3NaOH das vorher erwähnte Na Salz, mit 3NH_3 aber das *Triammoniumferricitrat*, $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]_2(\text{NH}_4)_3\text{H}_2$, liefert, welches mit dem grünen, in der Pharmazie



gebrauchten Eisencitrat identisch ist. Das komplexe Ion dürfte nebenstehende Struktur haben. Außer dem praktisch wichtigen Triammoniumsalz,

kann man auch das Mono- und das Diammoniumsalz erhalten, die sehr zerflüchlich sind.

Trinatriumferricitrat (*Trinatriumtricitratodisferriat*), $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]\text{Na}_3\text{H}$. Grüne Blättchen. — *Ferricitronensäure* (*Tricitratodisferriäure*), $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3]\text{H}_3$. Gelbbraune Blättchen, sl. in W., reagiert stark sauer. — *Triammoniumferricitrat* (*Triammoniumtricitratodisferriat*), $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3](\text{NH}_4)_3\text{H}_3$. Grüne, zerfließliche Blättchen, sl. in W. — *Diammoniumferricitrat* (*Diammoniumtricitratodisferriat*), $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2](\text{NH}_4)_2\text{H}_4$, gelbgrüne, sehr hygroscopische Blättchen. — *Monoammoniumferricitrat* (*Monoammoniumtricitratodisferriat*), $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2](\text{NH}_4)\text{H}_5$. Sehr hygroscopische, gelbliche Blättchen. (Gazz. chim. ital. 50. II. 159—212. Oktober 1920. Mailand, Società Nazionale Prodotti Chimici e Farmaceutici.)

POSNER.

G. Scagliarini und E. Bonini, *Durch Quecksilbercyanid fixierte labile Hydrationsformen*. Im Anschluß an die Unters. von BARBIERI u. CALZOLARI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 584. 22. I. 787; C. 1911. I. 649. 1913. II. 949) haben die Vf. die Salze $\text{CoSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, HgCy_2 und $\text{NiSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, HgCy_2 dargestellt und untersucht, um festzustellen, wie in diesen Komplexen des HgCy_2 gebunden ist. Auch die Nitrate wurden untersucht. Sie enthielten auf 1 Mol. Co oder Ni-Nitrat 6 Mol. H_2O u. 1 Mol. HgCy_2 , ergaben aber keine übereinstimmenden Analysen. Für die Hydrate mit Hexamethylentetramin und Kaffein ließ sich aus der unveränderten Farbe der Co- und Ni-Salze schließen, daß die Basen nicht an das Metallatom gebunden sind. Bei den Salzen mit HgCy_2 zeigt sich eine deutliche Farbveränderung, die dafür spricht, daß das HgCy_2 wenigstens teilweise an das Metallatom gebunden ist. Die Elektrolyse dieser Salze in möglichst konz. Lag. ergab in Übereinstimmung damit, daß am negativen Pol zusammen mit dem Co das HgCy_2 abgeschieden wird, während sich am positiven Pol H_2SO_4 anreichert. — $\text{CoSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, HgCy_2 . Orangerote Krystalle. — $\text{NiSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, HgCy_2 . Blaugrüne Krystalle. (Gazz. chim. ital. 50. II. 114—17. September 1920. Bologna, Univ.)

POSNER.

M. Gina, *Über die binären Gleichgewichte einiger Nitroderivate des Toluols*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 45. I. 557; C. 1915. II. 695.) Die von denen des Vfs., die übrigens inzwischen von WÖGRINZ u. VÄRI (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 14. 249; C. 1920. I. 115) bestätigt wurden, abweichenden Angaben von BELL u. HERTY (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 1124; C. 1921. I. 284) erklären sich daraus, daß Vf. die Unters. vom technischen Gesichtspunkte aus angestellt hat, während BELL u. HERTY von den genauen FF. der Komponenten ausgehen und zu irrümlichen Schlußfolgerungen kommen. (Gazz. chim. ital. 50. II. 101—13. Sept. 1920. Sassari, Univ.)

POSNER.

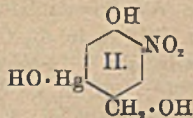
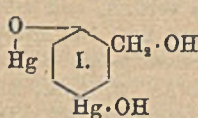
E. Puxeddu, *Elektrolytische Reduktion der Oxyazoverbindungen*. II. Mitteilung. (I. Gazz. chim. ital. 48. II. 25; C. 1919. I. 720.) Vf. hat einige weitere Oxyazoverbb. elektrolytisch reduziert. Es ergibt sich, daß die Red. immer in gleicher Weise erfolgt, und zwar unter Sprengung der N=N-Bindung und unter B. von Aminbase und Aminophenol. Es wurden reduziert *Benzolazophenol*, *Benzolazo-o-kresol*, *o-Toluolazophenol*, *p-Toluolazophenol* und *Benzolazosalicylsäure*. Letztere Verb. bildet orangegelbe Nadeln vom F. 211°. — *5-Aminokresol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})^2\text{NH}_2$. Aus Benzolazokresol. Bräunliche Schuppen aus Bzl., F. 173°, l. in Alkalien und Säuren. Leicht veränderlich. (Gazz. chim. ital. 50. 149—59. Oktober 1920. Cagliari, Univ.)

POSNER.

F. O. Rice, *Die Zersetzung der Salpetersäure bei organischen Nitrierungen*. Wie bei der Einw. von HNO_3 auf Metalle entstehen auch bei organischen Nitrierungen große Mengen von Reduktionsprodd. der HNO_3 , die zu einem guten Teil nicht wieder in HNO_3 zurückverwandelt werden können. Bei der Darst. von *Pikrinsäure* aus Phenol, die teils im technischen Maße, teils in kleinen Laboratoriumsvers. durchgeführt wurde, wurden in 10 Vers. folgende Ergebnisse, bezogen auf 100 g Phenol, als Mittelwerte erhalten. Von 100 g Phenol wurden 79,2 g als Pikrinsäure,

5,2 g als Oxalsäure, 2,4 g als CO, 8,1 g als CO₂, im ganzen 94,9 g wiedergefunden; von 260 g HNO₃ wurden 7,2 g aus der Ablauge abdestilliert, 9,3 g als NO₂, 17,3 g als NO, 36,0 g als N₂O, 21,7 g als N, 160,6 g als Pikrinsäure, 4,6 g in der Ablauge, zusammen 256,7 g wiedergefunden; von 427 g H₂SO₄ waren 422 g in der Ablauge enthalten. Die Gasentw. folgt ungefähr den 3 Nitrierungsstufen; während der ersten ist sie am stärksten, zugleich ist der Anteil der nicht wiederzugewinnenden Gase am größten. In Ggw. von Fe²⁺SO₄ ist die Entw. von N₂O und N viel größer, die Ausbeute an Pikrinsäure viel kleiner als gewöhnlich. Dies weist auf eine Katalyse und eröffnet die Möglichkeit, einen positiven Katalysator für Nitrierungen zu finden. Hält man die Temp. anfangs gut unter 100°, so läßt sich die B. von N₂O u. N vermeiden. Eine Ausbeute von über 90% Pikrinsäure kann erhalten werden, wenn man Phenol mit 96%ig. H₂SO₄ fast völlig in die Disulfosäure verwandelt u. dann mit Salpeterschwefelsäure bei 30–40° nitriert; die Reduktion der HNO₃ bleibt auch hier nicht aus, doch entstehen nur NO₂ und NO. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2665–70. Dez. [5/10.] 1920. New York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.) FRANZ.

Merrill C. Hart und Arthur D. Hirschfelder, *Mercuriverbindungen einiger Phenylcarbinole*. 15 g Saligenin, aus Salicylamid durch Red. mit Na-Amalgam und alkoh. Eg. erhalten, in 95% A. gibt bei 1/2-stdg. Kochen oder langem Stehen mit 80 g Mercuriacetat in W. und etwas Eg. *Mercurisaligenin*, C₇H₆O₂Hg₂ (I.), Nadeln mit 3,5 H₂O, wird bei 160° braun und bis 250° weiter dunkel, unl. in W. u. organ. Fl., aus der Lsg. in h. Eg. scheidet sich Mercuriacetat ab, wird in Ggw. von W.



durch H₂S nicht zers., wohl aber langsam in alkal. Lsg.; die Halogenide u. Sulfat sind unl., die Alkalisalze I. in W.; die Reinigung erfolgt durch Lösen in Alkali und Fällen mit Eg., wobei die Acetatgruppen abhydrolysiert werden; die B. des Anhydrids spricht für die o-Stellung einer Hg-OH-Gruppe zum phenolischen OH. — *Triacetylderivat*, C₁₃H₁₄O₇Hg₂ = C₆H₃(OH)(CH₂O₂C-CH₃)(HgO₂C-CH₃)₂, durch Auflösen der Hg-Verb. in h. Acetanhydrid in mäßiger Ausbeute, Stäbchen mit 1H₂O. — *p-Oxy-m-nitrophenylcarbinol*, aus o-Nitrophenol in Brommethylalkohol bei längerem Stehen mit wenig ZnCl₂, gelbe Nadeln aus W., F. 97°. — *Mercuri-p-oxy-m-nitrophenylcarbinol*, C₇H₇O₃NHg (II.), aus 25 g p-Oxy-m-nitrophenylcarbinol in 95%ig. A. bei 6-stdg. Kochen mit 94 g Mercuriacetat in W. und etwas Eg., gelbe Nadeln, schm. nicht bis 240°, wl. in W., unl. in organischen Fl., wird in alkal. Lsg. langsam durch H₂S zers. — *Acetylderivat*, C₉H₉O₃NHg = C₆H₃(OH)(NO₂)(CH₂-OH)HgO₂C-CH₃, gelbe Nadeln aus Acetanhydrid. Diese Hg-Verbb. wirken ebenso stark antiseptisch wie HgCl₂, reizen aber bedeutend weniger. Arom. Alkohole ohne Phenolgruppe geben mit Mercuriacetat keine organischen Hg-Verbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2678–86. Dez. [21/10.] 1920. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) FRZ.

S. Reich †, J. Arous, J. Potok und H. Tempel, *Über die Chlor-α-bromzimmt-säuren und ihre Affinität zum Brom*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 45. 191. 259; C. 1918. II. 21.) Diese Säuren wurden dargestellt nach der PERKINSchen Rk., indem o-, m- und p-Chlorbenzaldehyd in die entsprechenden Chlorzimmt-säuren vom F. 200, 165 u. 245° übergeführt wurden. Diese, mit Br in essigsaurer Lsg. behandelt, lieferten die o-, m- und p-Chlordibromphenylpropionsäuren vom F. 181, 176 und 187°. Durch Auflösen eines Mols dieser Säuren in A., Hinzufügen von 2 Mol. KOH in alkoh. Lsg. und ca. 2-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkal. Rk. erhält man nach Verjagen des größten Teils des A. und Hinzufügen von W. durch Fällung mit HCl die o-, m- u. p-Chlor-α-bromzimmt-säuren. Durch fraktionierte Fällung dieser Säuren und Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln gelang es, die cis- und trans-Formen der Säuren zu

trennen. — *o*-Chlor- α -bromzimsäure *trans*, $C_9H_7O_2ClBr$. Nadeln aus w. W. vom F. 161°, unl. in k. W. und k. Bzl., unl. in Lg., ll. in A., Ä., Chlf. und Eg. Das Kaliumsalz ist fast unl. in A. Der Methylester, $C_{10}H_7O_2ClBr$, schm. bei 51°. Das Anilinsalz, $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$, schm. bei 134°. — *o*-Chlor- α -bromzimsäure *cis*, aus h. W. oder sd. Lg. lange Nadeln vom F. 128°; löslicher als die *trans*-Form in k. W. und Bzl.; unl. in k. Lg., ll. in A., Ä., Chlf. u. Eg. In Bzl. dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird die *cis*-Form nach 14 Tagen in die *trans*-Modifikation umgewandelt, ebenso wenn man ihre Lsg. in Lg. mit einigen Tropfen Lg. versetzt. Das Kaliumsalz ist ll. in A. Der Methylester schm. bei 61°. Das Anilinsalz hat den F. 123°. — *m*-Chlor- α -bromzimsäure *trans*. Nadeln vom F. 140° aus h. W. oder verd. Essigsäure; swl. in k. W., Lg. u. Bzl., ll. in A. und Eg. Der Methylester, Nadeln vom F. 56° aus A. Das Anilinsalz, Nadeln vom F. 116° aus einem Gemisch von Bzl. und Lg. — *m*-Chlor- α -bromzimsäure *cis*. Nadeln vom F. 100° aus Lg. oder Essigsäure; ll. in A. und Eg., fast unl. in Lg., etwas stärker l. als die *trans*-Form in k. W. u. fast 8-mal stärker in Bzl. Der Methylester, Nadeln vom F. 53°. Das Anilinsalz vom F. 77° krystallisiert aus einem Gemisch von Bzl. und Lg. Die *cis*-Form geht in die *trans*-Modifikation über, wenn man ihre benzolische Lsg. dem Sonnenlicht aussetzt, wenn man sie $\frac{1}{2}$ Stde. auf 220° erhitzt, oder wenn man einige Tropfen Br ihrer Lsg. in CS_2 oder Eg. zusetzt und wenn man 18 Stdn. stehen läßt. — *p*-Chlor- α -bromzimsäure *trans* krystallisiert aus verd. A. und schm. bei 256°; unl. k. W., Bzl., Lg., PAe. u. CS_2 , ll. in A., Chlf. und Eg. Ihr Methylester schm. bei 82°; sie bildet kein Anilinsalz. — *p*-Chlor- α -bromzimsäure *cis* krystallisiert aus sd. Lg. und schm. bei 129°; unl. in k. W. u. PAe., ll. in A., Bzl., Chlf. und CS_2 . Der Methylester krystallisiert aus sd. A. und schm. bei 50°. Das Anilinsalz fällt aus, wenn man seiner benzolischen Lsg. Lg. zusetzt, F. 192°. Die *cis*-Form wird in die *trans*-Modifikation umgewandelt, wenn man ihre Lsg. in Chlf. mit einigen Tropfen Br versetzt und auf dem Wasserbade 1 Stde. erhitzt.

Um die Geschwindigkeit der Br-Aufnahme dieser 6 isomeren Säuren zu prüfen, wurden 6 Schälchen mit gewogenen Mengen unter eine Glasglocke gestellt, die noch eine 7. Schale mit einigen ccm Br enthielt. Die Glasglocke wurde verdunkelt, und das Ganze bei Zimmertemp. 18 Stdn. sich selbst überlassen. Nach Verjagen des überschüssigen, noch anhaftenden Br im Exsiccator wurde die Gewichtszunahme der Schälchen festgestellt. Die Versuchsergebnisse wurden zu folgender Tabelle zusammengefaßt (die theoretische Gewichtszunahme von 100 g Säure nach Absorption von 2 Atomen Br würde 61,15% betragen):

	ortho	meta	para
<i>cis</i>	58,2	45,2	52,6
<i>trans</i>	1,4	7,2	50,3

Daraus ergibt sich, daß die *trans*-Modifikationen, die am stabilsten sind und einen höheren F. haben als die *cis*-Formen, am langsamsten das Br in Dampfform aufnehmen. Die Stellung des Cl-Atoms im Kern hat nur einen schwachen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Br-Aufnahme der *cis*-Modifikationen. Man beobachtet jedoch eine geringe Zunahme dieser Geschwindigkeit in der Reihenfolge $m < p < o$. Bei den *trans*-Formen dagegen hat die *o*- oder *m*-Stellung des Cl einen viel größeren Einfluß. Die Affinität der *o*- u. *m*-Säuren zum Br ist sehr gering, die der *p*-Säure entspricht ungefähr derjenigen der *cis*-Modifikationen. (Helv. chim. Acta 3. 793 bis 800. 1/12. [7/10] 1920. Genf, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) WEGE.

Heinrich Goldschmidt und Asbjörn Braanaas, *Die Reduktionskinetik der Azoverbindungen*. (Vgl. GOLDSCHMIDT u. SUNDE, Ztschr. f. physik. Ch. 56. 1; C. 1908. II. 1056.) Vff. haben untersucht, wie sich die Azoverbb. in reaktionskinetischer Hinsicht zu den Zinnhalogenüren und Halogenwasserstoff als Reduktions-

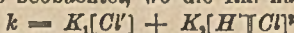
mitteln verhalten. Zur Messung des Reaktionsfortschritts wandten sie die colorimetrische Methode an, die den Vorteil bot, daß die Farbstofflsg. sehr verd. sein konnte; es ließen sich so auch solche Azokörper untersuchen, die in Säuren nur wl sind, und ferner ließen sich auch relativ schnell verlaufende Redd. messend verfolgen. — Verss. mit Zinnchlorür und HCl wurden ausgeführt mit *Azobenzol-trimethylammoniumchlorid*, *Azobenzol-m,m'-disulfosäure*, *Dimethylaminoazobenzol*, *p-Diäthylaminoazobenzol*, *Aminoazobenzol*, *Methylenorange*, β -*Naphthylaminoazobenzol-sulfosäure*, *Benzolazo- α -naphthylamin-4,7-disulfosäure*, *Naphthionsäureazobenzolsulfosäure*, *p-Toluolazo-p-toluidin*, *Methylenblau*, *Chrysoidin T*, *p-Oxyazobenzol*, *Oxyazobenzolsulfosäure*, (*Tropäolin Y*), α -*Naphtholazobenzolsulfosäure*, (α -*Naphtholorange*), β -*Naphtholazobenzolsulfosäure* (β -*Naphtholorange*), *Benzolazo- β -naphtholsulfosäure S* (*Ponceau 4GB*), *Benzolazo- β -naphtholdisulfosäure R* (*Ponceau G*), *m-Xylolazo- β -naphtholdisulfosäure R* (*Ponceau 2R*). — Im Verlauf dieser Unterres. bestimmten Vff. die hydrolytische Konstante des salzsauren Dimethylaminoazobenzols nach der Löslichkeitsmethode. Die Löslichkeit der freien Base b in W. von 25° wurde angenähert zu 0,000056-n. gefunden, in 0,1-n. HCl zu 0,000552, in 0,2-n. Säure zu 0,00103. Daraus berechnet sich die hydrolytische Konstante zu 0,0113, bzw. 0,0115. — Die hydrolytische Konstante des salzsauren Aminoazotoluols ist im Mittel 0,044. Der Wert wurde durch Löslichkeitsbest. des Aminoazotoluols bei 25° in reinem W., 0,1- und 0,2-n. HCl bestimmt, die 0,000125, 0,000441 und 0,000645 ergaben.

Verss. mit SnBr₂ und HBr wurden ausgeführt mit *m,m'-Azobenzoldisulfosäure*, *Dimethylaminobenzol*, *Diäthylaminoazobenzol*, *Benzolazo- β -naphtholdisulfosäure R*, β -*Naphtholazobenzolsulfosäure*, *Benzolazo- β -naphtholsulfosäure S*.

Aus den Verss. ziehen Vff. folgende Schlüsse: Die Red. der Azokörper durch SnCl₂ und Halogenwasserstoffsäure ist in allen Fällen eine bimolekulare Rk., da die Umsetzungsgeschwindigkeit der Zinnkonz. proportional ist. In den Fällen, in denen der Azokörper durch Aufnahme von 4H-Atomen zu 2 Aminokörpern gespalten wird, ist demnach eine Zweistufenrk. anzunehmen. Als erste Stufe, die mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, erfolgt die Red. zu einem Hydrazokörper, der dann mit unendlicher Geschwindigkeit weiter reduziert wird. — Die Red. erfolgt in den meisten Fällen wie die der Nitrokörper durch das in der sauren Zinnlsg. in geringer Konz. vorhandene Komplexion SnCl₂', doch kann mitunter auch das Zinnhalogenür selbst reduzierend wirken. Beide Wrkkg. können gleichzeitig auftreten. Als Beispiel für die alleinige Wrkg. des Komplexions dient das β -Naphtholorange und vielleicht auch das Aminoazotoluol. Beispiele für die kombinierte Wrkg. sind Benzolazo- β -naphtholsulfosäure S, Benzolazo- β -naphtholdisulfosäure R und Ponceau 2R. Die Geschwindigkeitskonstante ist im ersten Falle $k = K[Hlg']$, sie ist proportional der Halogenionkonz., wie bei der analogen Red. der Nitrokörper. Im zweiten Falle gilt die Formel $k = K_1 + K_2[Hlg']$. Wie es diese Formeln verlangen, kann bei der Red. derartiger Körper die Halogenwasserstoffsäure weitgehend durch Halogenmetall ersetzt werden, ohne daß eine Veränderung der Reduktionsgeschwindigkeit eintritt.

In vielen Fällen ist es nicht der Azokörper als solcher, sondern ein in geringer Konz. auftretendes Anlagerungsprod. desselben mit der Säure, das primär die Red. erleidet. Wenn dieses Additionsprod. mit dem Ion SnCl₂' reagiert, folgt für die Geschwindigkeitskonstante die Formel $k = K[H][Hlg]'$, die für den Fall der Abwesenheit von Halogenmetall zu $k = K[HlgH]'$ wird. Diese Formeln wurden bei den zwei untersuchten „reinen“ Azoverbb., sowie bei 4 p-Aminoazokörpern nachgewiesen. Auch das Tropäolin Y, ein Oxyazokörper, scheint sich so zu verhalten. Wie aus den Formeln hervorgeht, bewirkt bei derartigen Azokörpern Zusatz von Halogenmetall zwar eine Vergrößerung der Geschwindigkeit, aber nicht

in dem Maße, wie sie der äquivalente Zusatz von Halogenwasserstoffsäure bewirken würde. — Es werden Fälle beobachtet, wo die Rk. nach der Gleichung:



verlief, wie z. B. beim Oxyazobenzol. Hier ist anzunehmen, daß sowohl der Azokörper selbst, wie auch sein Säureanlagerungsprod. mit $SnHlg_2'$ reagieren. — Die Unters. des α -Naphtholorang. ergab, daß auch das Zinnhalogenür als solches mit dem Säureanlagerungsprod. des Azokörpers reagieren kann. Würde diese Rk. für sich allein verlaufen, so würde die Formel $k = K[H'] [Cl']$ gelten. Indessen scheint auch $SnHlg_2'$ einzuwirken, so daß die Gleichung zu $k = K_1[H][Hlg] + K_2[H'] [Hlg]'$ verändert wird.

Vergleichende Verss. über die Wrkg. von $SnCl_2$ -HCl einerseits, $SnBr_2$ -HBr andererseits ergaben, daß das Bromür rascher reduziert als das Chlorür. Das Verhältnis der beiden Reduktionsgeschwindigkeiten scheint bei den verschiedenen Azokörpern stark zu variieren. Soweit die Unterss. der Vf. reichen, scheint der Ersatz von Cl durch Br den Typus des Reaktionsverlaufes für die betreffende Azoverb. nicht zu ändern. — Endlich sei noch hervorgehoben, daß die katalytische Wrkg. der Halogen-, bzw. Wasserstoffionen, wie sie bei den verschiedenen Typen der Azored. beobachtet wurde, keine Abhängigkeit von dem Dissoziationsgrad der angewandten starken Elektrolyte zeigt, sondern der Totalkonz. derselben proportional ist, ein Phänomen, das ja durchaus nicht vereinzelt dasteht. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 180—213. 28/10. [6/7.] 1920. Kristiania, Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

Fritz Straus und Leo Lemmel, *Über Bildungsweisen von Δ^1 -Dihydronaphthalin*. (3. Mitteilung über Δ^1 -Dihydronaphthalin). (Vgl. vorläufige Mitteilungen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 223. 1051; C. 1913. I. 1027. 1689.) Quecksilberacetat oxydiert Δ^1 -Dihydronaphthalin zu einem Gemenge stereoisomerer 1,2-Dioxytetrahydronaphthaline; aus der Menge des entstandenen in Bzl. unl. Quecksilberoxydulacetats kann man auf die Menge des vorhanden gewesenen KW-stoffs in Gemischen mit Δ^1 -Dihydronaphthalin, Naphthalin und Tetrahydronaphthalin schließen. Außer durch H_2 -Addition an Naphthalin entsteht Δ^1 -Dihydronaphthalin ganz allgemein auch durch Abspaltungsreaktionen aus dem monosubstituierten Tetrahydronaphthalin, schließlich auch aus Δ^1 -Dihydronaphthoesäure durch CO_2 -Abspaltung.

Versuche. Δ^1 -Dihydronaphthalin. Das früher beschriebene Verf. (vgl. C. 1913. I. 1027) läßt sich dadurch vereinfachen, daß die Umlagerung des Δ^2 -Dihydronaphthalins in das Isomere in dem Reduktionsgemisch vorgenommen wird; es genügt, so viel A. abzudestillieren, bis bei einer Badtemp. von 112—115° das Äthylat auszukristallisieren beginnt. Das Rohprod. reinigt man über das Dibromid. Das Δ^1 -Dihydronaphthalin bildet mit Naphthalin große Mischkrystalle mit etwa 24% Dihydronaphthalin; große, blättrige Krystalle, unscharfer F., 48—54°, klar bei 56°. — Aus *ac*-Tetrahydro- β -naphthol mit Kali oder durch Erhitzen seines Phenylurethans auf 200° im N_2 -Strom, durch Erhitzen von β -Chlor-[tetrahydronaphthalin], durch Zers. von *ac*-Tetrahydro- β -naphthylaminnitrit und aus *ac*-Tetrahydro- β -naphthylamin und Amylnitrit entsteht immer nur Δ^1 -Dihydronaphthalin. — Bei der Dest. des K.-Salzes von Δ^1 -Dihydronaphthoesäure mit gelöschem Kalk entstand neben Δ^1 -Dihydronaphthalin als Rückstand ein KW-stoff, $C_{10}H_{10}$. Aus A. große, gelbe, blau fluoreszierende Blättchen, F. 97,5—100°. — Δ^1 -Dihydronaphthalin ließ sich bei Ggw. von Pd-Sol glatt zu Tetrahydronaphthalin reduzieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 25—40. 15/1. 1921. [11/10. 1920.] Straßburg i/Els., Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Fritz Straus und August Rohrbacher, *Überführung von Δ^1 -Dihydronaphthalin in alicyclische Substitutionsprodukte des Tetrahydronaphthalins*. (4. Mitteilung über Δ^1 -Dihydronaphthalin.) (3. Mitteilung vgl. STRAUS u. LEMMEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 25; vorsteh. Ref.) 1-Brom- $[\Delta^1$ -dihydronaphthalin], $C_{10}H_9Br$. [Δ^1 -Dihydronaphthalin]-dibromid wird unter Rückfluß zunächst bei 13 mm auf 130°, dann unter Druck

steigerung auf 50 mm auf 175°, im ganzen 3 Stdn. erhitzt. Farbloses Öl, Kp_{17} 144 bis 146°; färbt sich beim Stehen dunkel. Br in CS_2 wird erst allmählich und anscheinend nur unter B. von HBr verbraucht. — Der Destillationsverlauf enthält Naphthalin und Δ^1 -Dihydronaphthalin (40%). — *1-Methoxy-2-brom-[tetrahydronaphthalin]*, $C_{11}H_{11}OBr$. 10 g [Δ^1 -Dihydronaphthalin]-dibromid werden mit 50 cem CH_3OH u. 5 g $MgCO_3$ 3 Stdn. gekocht. Kp_{13} 154—156°. Das Öl hat einen ganz schwachen Estergeruch; es färbt sich beim Stehen von oben her allmählich gelb, dann braun. — *1-Oxy-2-chlor-[tetrahydronaphthalin]*, $C_{10}H_{11}OCl$. Durch Anlagerung von $HClO$, aus Chlorkalk mit Borsäure dargestellt. Aus 50%ig. A., besser aus PAe. ($Kp.$ 40—60°), derbe, glasklare, sehr spröde Nadeln, F. 92°. Spielend l. in allen Lösungsmitteln, außer W. u. PAe. — *1-Oxy-2-brom-[tetrahydronaphthalin]*, $C_{10}H_{11}OBr$. Rcines [Δ^1 -Dihydronaphthalin]-dibromid in dem 10-fachen Volumen Aceton u. etwas W. mit fein gepulvertem $MgCO_3$ (halbes Gewicht) 7—8 Stdn. bei 50—55° turbinirt. Aus einem Gemisch von 3 Vol. Bzl. + 2 Vol. PAe. ($Kp.$ 60—75°) lange, durchsichtige, kantige Nadeln, F. 111—112°. Beim Einleiten von trockenem HBr in die gekühlte Lsg. in Bzl. entsteht [Δ^1 -Dihydronaphthalin]-dibromid. Mit Zn-Staub u. A. oder bei der Red. mit Al-Amalgam wird Δ^1 -Dihydronaphthalin zurückgebildet. — *Tetrahydro- β -naphthol*, $C_{10}H_{12}O$. Aus Bromhydrin mit Na + feuchtem Ä.; als Zwischenprod. ist das Äthylenoxyd anzunehmen. Farbloses, zähes Öl, Kp_{12} 139 bis 140°. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{17}O_2N$. Aus PAe. perlmutterglänzende Blättchen, F. 98—99°. Erhitzt man es 3 Stdn. am Rückflußkühler im N_2 -Strom auf 185—200°, so zers. es sich unter CO_2 -Abspaltung und B. von Δ^1 -Dihydronaphthalin neben Anilin. — *1-Keto-2-brom-[tetrahydronaphthalin]*, $C_{10}H_9OBr$. B. durch Oxydation von Bromhydrin mit $Na_2Cr_2O_7$ (3 Mol.) + H_2SO_4 bei 50—70°. Schwach gelbliches Öl, $Kp_{0.5-1}$ 140—142°. Der Geruch ist stechend; der Dampf greift die Schleimhäute stark an; auf der Hand bewirkt es schmerzhaftige Entzündungen. — *Oxim*, $C_{10}H_{10}ONBr$. Aus Bzl. + PAe. ($Kp.$ 60—80°) farblose Nadeln, F. 136,5—137°. Ll. in allen Lösungsmitteln, außer Lg. u. PAe. — *1-Keto-[tetrahydronaphthalin]*, $C_{10}H_{10}O$. B. durch Red. des Bromketons in A. mit verkupfertem Zn-Staub oder durch Kochen von Bromhydrin mit sorgfältig getrocknetem Pyridin. Kp_{13} 132—133°. Es besitzt einen etwas stechenden, fast pfefferminzartigen, an Cyclohexanon erinnernden Geruch. Es verbindet sich nicht mit Bisulfit. — *Oxim*, $C_{10}H_{11}ON$. Aus verd. CH_3OH farnkrautartig gruppierte Gebilde, F. 103°. — *Tetrahydro- α -naphthol*, $C_{10}H_{12}O$. B. durch Red. mit Na + A. Farbloses, eigenartig riechendes Öl, Kp_{13-12} 132—134°. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{17}O_2N$. Aus PAe. ($Kp.$ 60—75°) kurze Nadeln, F. 121—122°. In anderen Lösungsmitteln ist es ll. Zerfällt wie das Isomere in CO_2 , Anilin und Δ^1 -Dihydronaphthalin. — *Oxyd des Δ^1 -Dihydronaphthalins*, $C_{10}H_{10}O$. B. aus Bromhydrin in absol. A. und 1 Mol. 10%ig. methylalkoh. Kali. Kp_{13} 124—125°. Polymerisiert sich schon beim Erhitzen auf diese Temp. Kp_{1-2} 86—88°; Kp_0 76—78°. Wasserklare, leicht bewegliche Fl. mit einem ausgesprochen naphthalinähnlichen Geruch; beim Abkühlen quadratische, unregelmäßig durcheinander gewachsene, harte Tafeln, F. 20—21°. Ll. in A. u. Lg., schwerer in h. W. Mit Wasserdampf leicht flüchtig; die Dämpfe riechen scharf und reizen zum Niesen. — Das *harzige Polymerisationsprod.* ist mit Ausnahme von A., Ä. u. Lg. in organischen Lösungsmitteln ll. F. unscharf, ca. 136—137° unter Gasentw. und Braunfärbung. — Das Oxyd bildet mit HBr-Eg. das Bromhydrin zurück. Es addiert H_2 (Na + feuchter Ä.) zu ac-Tetrahydro- β -naphthol.

β -Keto-[tetrahydronaphthalin]. Man leitet in eine Lsg. von Oxyd (10 g) in 60 cem PAe. ($Kp.$ 60—80°) trockne HCl bis zur Sättigung ein; die Temp. wird am besten unter 30° gehalten. Es wird über die Bisulfitverb. gereinigt. Kp_{12} 136—137°; harte, zu Warzen radial angeordnete Nadeln, F. 17—18°. — *Oxim*. Breite, dünne Nadeln, F. 86,5—87,5°. — *Phenylhydrason*. Glänzende Blättchen, die sich am Licht

sehr rasch verändern und gelb werden, F. 107°. — Der Geruch des Ketons erinnert an Zimtaldehyd und wird am deutlichsten wahrgenommen, wenn man die äth. Lsg. verdunstet. Das Keton ist nicht sehr beständig und färbt sich bald von oben her orangegelb; unter Luft- und Lichtabschluß kann man es einige Tage unverändert aufbewahren. Charakteristisch für das Keton ist eine unbeständige, indigoblaue Färbung, die es wss. NaOH erteilt, wenn die äth. Lsg. damit unterschichtet und nach Zugabe einiger Tropfen A. mit Luft geschüttelt wird. — Der glasige Rückstand von der Dest. des Rohketons gibt beim Anreiben mit wenig Essigester einen krystallisierenden Anteil, der sich trennen läßt in einen in Essigester swl., halogenfreien Körper vom F. 243—245°, ebenfalls halogenfreie, leichter l., feine, verfilzte Nadeln (aus A.) vom F. 155,5—156° und einen halogenhaltigen Körper vom ungefähren F. 109—110°. — *1-Oxy-2-piperidino* [tetrahydronaphthalin], $C_{16}H_{21}ON$. Gleiche Gewichtsteile *1-Oxy-2-brom* [tetrahydronaphthalin] u. Piperidin läßt man bei Zimmertemp. 24 Stdn. stehen und erhitzt dann noch 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad. Aus PAe. (Kp. 40—60°) sehr weiche, rosettenförmig gruppierte Nadeln, F. 73—74°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{21}ONCl$. Aus A. + Ä. kleine, strahlenförmig angeordnete Säulen, F. 182—183°. Ll. in W. — *Goldsalz*. Gelbe Nadeln, F. 167—168° (Zers.). — *Platinsalz*. Kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 186—188° (Zers.). — *Pikrat*. Aus verd. CH_3OH lange, gelbe Säulen, F. 147,5—148,5°. — *1-Benzoyloxy-2-piperidino* [tetrahydronaphthalin], $C_{22}H_{25}O_2N$. Aus CH_3OH schöne, kantige Säulen, F. 81°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{25}O_2NCl$. B. aus Aminoalkohol und Benzoylchlorid. Aus CH_3OH + Ä. feine, farblose Nadelchen, F. 176,5—177,5°. Ll. in A., Aceton, Essigester u. W. — *1-Oxy-2-diäthylamino* [tetrahydronaphthalin], $C_{14}H_{21}ON$. B. aus Bromhydrin und Diäthylamin. Farbloses, etwas zähes Öl, Kp.₁₂₋₁₃ 166—167°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *1-Oxy-2-dimethylamino* [tetrahydronaphthalin]. 10 g feingepulvertes Bromhydrin werden mit 11 g 50%ig. Dimethylaminlg. 7 Stdn. auf 80° erhitzt. Kp.₂₀ 170—171°. — *Chlorhydrat*. Aus A. + Ä. prismatische Nadelchen, F. 173—175°. — *1-Oxy-2-monomethylamino* [tetrahydronaphthalin], $C_{11}H_{15}ON$. Bromhydrin und NH_3CH_3 werden 6 Stdn. auf 60—65° erhitzt. Farbloses, zähes Öl, Kp.₁₂₋₁₃ 164—166°. — *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{15}ONCl$. Aus CH_3OH + Ä. radial zu Drusen angeordnete Säulen, F. 183—184°, Sinterung von 179° ab. — *1,2-Dioxy* [tetrahydronaphthalin], $C_{10}H_{12}O_2$. *Cis-trans-Glykol*. Man kocht 10 g *1-Brom-2-oxy* [tetrahydronaphthalin] mit 4 g KOH in 250 ccm W. 4 Stdn. unter Rückfluß. Aus Bzl. lange, weiche Nadeln, F. 112—113°. — *Acetat*, $C_{14}H_{18}O_4$. Dicktafelige, zuweilen rhomboedrisch aussehende Krystalle aus PAe. (Kp. 60—75°), F. 84°. Ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. — *Cis-cis-Glykol*. Das aus dem Dibromid durch Kochen mit K-Acetat in Eg. erhaltene Gemisch der Acetate der beiden Acetate wird mit methylalkoholischem Kali verseift. Das Reaktionsprod. wird so lange aus Bzl. umkrystallisiert, bis der konstante F. 90—91,5° erreicht ist. Beim Umkrystallisieren des reacylierten Prod. (F. 53—55°, bei 60° klar) aus PAe. (Kp. 60—70°) erhält man zweierlei Krystalle, die durch Auslesen getrennt werden. Die dörben prismatischen Krystalle schm. nach nochmaligem Umkrystallisieren scharf bei 78,6—79,2° und stellen das *Acetat* des *cis-cis-Glykols*, $C_{14}H_{18}O_4$, dar. Bei der Verseifung mit 15%ig. methylalkoholischem Kali liefern sie reines *cis-cis-Glykol* $C_{10}H_{12}O_2$. Aus Bzl. feine, radial angeordnete Blättchen, F. 101,5—102° — *Δ¹-Dihydronaphthalin* ließ sich mit einer 4,1%ig. $KMnO_4$ -Lsg., die 5% $MgSO_4$ enthielt, bei —10 bis —5° zu *cis-cis-Glykol* oxydieren. Als Nebenprod. entstand *Hydrozimt-o-carbonsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 40—69. 15/1. 1921. [11/10. 1920.] Straßburg, Chem. Inst. d. Univ. u. Berlin, Handelshochschule.) SONN.

Remo de Fazi, *Eine neue Reaktion der Aldehyde*. Vorläufige Mitteilung. Ähnlich wie das *Acenaphthen* (Gazz. chim. ital. 46. I. 334; C. 1916. II. 567) gibt

auch *Fluoren* in konz. H_2SO_4 beim Übersichten mit der alkoh. Lsg. eines cyclische Aldehyds einen smaragdgrünen Ring, der mehr oder weniger schnell in eine rotviolette Färbung übergeht. Vf. hat nachgewiesen, daß die Kondensationsprodd. aus *Fluoren* und den Aldehyden mit konz. H_2SO_4 eine charakteristische rotviolette Färbung geben. (Gazz. chim. ital. 50. II. 146—48. Sept. [Juli] 1920. London, Univ. College.)

POSNER.

Hans Schrader, *Druckoxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Die Selbstoxydation bei den aromatischen KW-stoffen unter höheren Drucken mittels Luft in Ggw. wss.-alkal. Lsgg. verläuft noch bei verhältnismäßig niedriger Temp. (gegen 200°) so schnell, daß es gelingt, in wenigen Stdn. beträchtliche Mengen in Oxydationsprodd. überzuführen. Die Autoxydierbarkeit nimmt in der Reihe Benzol, Naphthalin, Anthracen mit wachsender Kernzahl zu; bei Benzolhomologen wächst sie mit der Anzahl aliphatischer Gruppen. *Benzol* und *Chlorbenzol* geben bis 210° keine Zeichen von Autoxydation, bei 260° beginnt dieselbe merklich zu werden. *Naphthalin* wird bei 210° kaum oxydiert, erheblich bei 260° und liefert Phthalsäure als Hauptprod. *Anthracen* wird bei 210° deutlich, bei 260° vollständig verändert. Zum großen Teil geht es in *Anthrachinon* über, daneben entstehen 2,3-*Naphthalin*-dicarbonsäure und *Phthalsäure*. Bei den Benzolhomologen werden als Hauptreaktion die vorhandenen aliphatischen Gruppen teilweise oder sämtlich in Carbonylgruppen übergeführt. Aus *Toluol* und *Äthylbenzol* entsteht bei 210° wenig Benzoesäure. *Xylole* werden schneller angegriffen und gehen in die entsprechenden Toluylsäuren und Phthalsäuren über. Noch stärker wird *p-Cymol* oxydiert und liefert u. a. Cuminsäure, Toluyl- und Terephthalsäure. Merklich beständiger als *Toluol* sind die drei *Chlortoluole*, die deshalb bei 260° behandelt wurden. Sie gehen in die entsprechenden Chlorbenzoesäuren über. Sämtliche der Druckoxydation unterworfenen aromatischen KW-stoffe erleiden in verschiedenem Grade Abbau zu Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. CO_2 . Bei den Oxydationsverss. konnte intermediär gebildeter Aldehyd als Zwischenprod. nachgewiesen werden. Neben eingehender Erörterung des Mechanismus dieser Oxydationsvorgänge befindet sich am Schluß eine Literaturübersicht über die Oxydation aromatischer KW-stoffe durch Luft oder gasförmigen Sauerstoff. Für das Verständnis der Vorgänge im Explosionsmotor bei Verwendung aromatischer KW-stoffe als Treibmittel ist die Kenntnis der Autoxydation von Bedeutung. Entzündungstemp., Selbstoxydation und Beständigkeit einer Verb. stehen in enger Beziehung zueinander. (Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 4. 310—41. Mühlheim-Ruhr. Sep. v. Vf.)

PFLÜCKE.

Karl Freudenberg, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Gerbstoffforschung*. Zusammenfassung der Ergebnisse neuerer Gerbstoffunterss. (Naturwissenschaften 8. 903—7. 12/11. [22/9.*] 1920. München.)

POSNER.

Wolfgang Pauli, *Fortschritte der allgemeinen Eiweißchemie*. Zusammenfassung der, namentlich auf physikalisch-chemischem Gebiete liegenden, neueren Ergebnisse der Eiweißforschung. Als allgemeiner Gesichtspunkt ergibt sich, daß alle Rkk. der Eiweißkörper mit Säuren, Basen und Salzen unter die Gesetze der typischen Elektrolyte fallen, und daß selbst dort, wo die Reaktionsmöglichkeiten durch ihre Fülle und Mannigfaltigkeit recht kompliziert erscheinen, die Notwendigkeit einer Ausnahmestellung für die Eiweißkörper in physikalisch-chemischer Hinsicht nicht ernsthaft begründet werden kann. Eine völlige Verschmelzung der Kolloidchemie mit der übrigen Chemie dürfte in greifbare Nähe gerückt sein. (Naturwissenschaften 8. 911—17. 19/11. 1920. [15/12. 1919.] Wien.)

POSNER.

E. Biochemie.

H. Schade, *Die Kolloide als Träger der Lebenserscheinungen*. Die Richtigkeit des Satzes: „Kein Leben ohne die Grundlage einer kolloiden Struktur“, erkennt man

besonders an folgendem: Man kann eine Hefezelle bis zur mkr. Unkenntlichkeit zerreiben, immer verbleibt noch die Befähigung zur fermentativen Zuckervergärung. Sobald aber durch mäßiges Erwärmen eine Kolloidfällung eintritt, sind trotz völligem Erhaltenbleiben des Zellbaues im mkr. Sinne alle Funktionen aller Zellarten für dauernd vernichtet. (Naturwissenschaften 9. 89—92. 11/2. Kiel.) LIEBEGANG.

A. Tröndle, *Neue Untersuchungen über die Aufnahme von Stoffen in die Zelle*. Narkotica beeinflussen entsprechend der Tiefe der Narkose die Salzaufnahme durch Zellen, so daß bei vollständiger Narkose keine Aufnahme stattfindet. Dagegen beeinflussen verd. Säuren die Salzaufnahme in rein physikalischem Sinne, sie geht proportional der Außenkonz. vor sich. Auch die Aufnahme der freien Alkaloidbasen folgt physikalischen Gesetzen, die Salze der Alkaloide treten langsamer in die Zelle. Setzt man dem gel. Salz eine Spur Säure, die die Hydrolyse zurückdrängt, zu, dann findet keine Aufnahme in die Zelle statt. (Biochem. Ztschr. 112. 259—85. 28/12. [9/10.] 1920.) SCHMIDT.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Jean Dufrenoy, *Anaerobe Bakterien und Gummose des Nußbaums*. Durch Überimpfung von Stückchen gummös gewordener Wurzeln nach oberflächlicher Sterilisation auf Traubenzuckerpeptonagar wurden bei Luftzutritt keine Kulturen, bei Luftabschluß aber graue Kolonien kurzer, von einer gummiartigen Zoogloea umgebener, in W. aber beweglicher Bakterien gewonnen. Ob sie an der zum Absterben führenden Krankheit der Bäume ursächlich beteiligt oder nur sekundär sind, konnte nicht entschieden werden. (C. r. soc. de biologie 84. 132—33. 22/1. [11/1.] Bordeaux.) SPIEGEL.

J. Stoklasa, *Über die Radioaktivität des Kaliums und ihre Bedeutung in der chlorophylllosen und chlorophyllhaltigen Zelle*. I. (Unter Mitwirkung von J. Šebor, V. Zdobnický, E. Napravlil und J. Hromádko.) Vf. konnte zunächst in gewissen Fällen im Pflanzenorganismus eine Bioradioaktivität nachweisen, und zwar sowohl beim Begießen der Pflanzen mit radioaktivem W., als auch bei Pflanzen, die im Freien wuchsen. Auf kalireiche Pflanzen übte die Radioaktivität einen schädlichen Einfluß aus; dies wird vom Vf. damit begründet, daß die β -Strahlen des Kaliums ein größeres Durchdringungsvermögen haben als die β -Strahlen des Radiums und die α -Strahlen des Urans. Die Keimungsenergie steigt in überraschender Weise durch natürliche Radioaktivität, weit mehr als durch künstliche Radioaktivität, welche aus der Emanation des Ra gewonnen wurde, vielleicht sind den radioaktiven Gruben- und Mineralwässern auch Emanationen von Th u. Ac beigelegt. Ähnliche Wrkg. zeigt auch die natürliche Radioaktivität von Mineralien und Gesteinen auf die Keimung und Entw. von Pflanzen; es handelt sich also um einen wichtigen, genau zu beobachtenden Vegetationsfaktor. Kalium wirkt auf den Keimungsprozeß nur durch emittierte β -Strahlen. (Biochem. Ztschr. 108. 109—39. 23/8. [6/4.] 1920. Prag, Chem.-physiol. Versuchsstation.) VOLHARD.

J. Stoklasa, *Der Mechanismus der physiologischen Wirkung der Radiumemanation und der Radioaktivität des Kaliums auf die biochemischen Vorgänge bei dem Wachstumsprozeß der Pflanzen*. II. (Unter Mitwirkung von J. Šebor, V. Zdobnický, E. Napravlil und J. Hromádko.) (I. vgl. Biochem. Ztschr. 108. 109; vorst. Ref.) Radioemanationen wirken auf die enzymatischen Prozesse durch Erhöhung der Aktivität äußerst günstig ein; z. B. auf den Abbauprozess der Proteinstoffe durch Eiweiß spaltende Enzyme. Vom Gesamt-N wurden durch Radiumemanationen in 5 Tagen 48% Amidstickstoff gebildet, gegenüber 32% beim Kontrollvers. Auch der gesamte Ertrag an Pflanzenmasse kann durch Behandeln mit radioaktivem W. um mehr wie 100% gesteigert werden. 0,00012 mg Ra übten aber bereits eine toxische Wrkg. aus. Diese ertragssteigernde Wrkg. der Radiumemanationen äußert

sich nicht auf alle Pflanzen gleichmäßig; bei Zuckerrübe und anderen Kalippflanzen tritt eine Depression im Ertrag ein. Überhaupt sind die Kulturpflanzen sehr verschieden empfindlich gegen Radiumemanationen, die Zuckerrübe 15-mal empfindlicher wie Mohn. Die toxische Wrkg. wird in der chlorophyllhaltigen Zelle erzeugt bei der Produktion der organischen Substanz durch die Assimilation von Kohlenstoff, in der chlorophyllosen Bakterienzelle tritt die toxische Wrkg. nicht ein, trotzdem sie reich an Kaliumionen ist. (Biochem. Ztschr. 108. 140—72. 18/8. [15/4.] 1920. Prag, Chem.-physiol. Versuchsstation.) VOLHARD.

J. Stoklasa, *Die Bedeutung der Radioaktivität des Kaliums bei der Photosynthese*. III. (Unter Mitwirkung von J. Šebor, V. Zdobnický, E. Napravlil und J. Hromádka.) (II. vgl. Biochem. Ztschr. 108. 140; vorst. Ref.) Vf. schreibt im Gegensatz zu WILLSTÄTTER und STOLL dem Magnesium keine besondere Aufgabe in der chlorophyllhaltigen Zelle zu; er bekam zwar zurückgebliebene, aber chlorophyllhaltige Pflanzen auch bei Ausschaltung von Mg, gar keine Entw. bei Ausschaltung von K u. P. Durch Einw. der ultravioletten Strahlen auf CO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, und H im status nascentis bekam man aus Magnesiumbicarbonat nie Ameisensäure, Formaldehyd, überhaupt irgendeine Zuckerbildung. Dasselbe wurde bei Ferroverb. statt H beobachtet. Die physiologische Bedeutung des Mg im Chlorophyll ist nicht photosynthetisch, sondern es ist ein treuer Begleiter des P im Stoffwechsel der Pflanze. Nur K ist an der Photosynthese beteiligt; die Ameisensäure-, bezw. Formaldehydbildung ist ein rein endothermischer Prozeß. Die photosynthetische Assimilation der CO_2 , die Zers. von KHCO_3 unter Einw. des Lichts zu Ameisensäure, Sauerstoff und Kaliumcarbonat ist von der Radioaktivität des Kaliums stark beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 108. 173—84. 28/8. [15/4.] 1920. Prag, Chem.-physiol. Versuchsstation.) VOLHARD.

Gabriello Ciani, *Anaerobenkultur in gewöhnlichen Petrischalen bei Gegenwart von Luft*. Agar mit 2% Traubenzucker erhält pro cem Zusatz von 0,18 cem 20%ig. Leg. von Na_2SO_4 . Die 6—8 mm hohe Schicht wird nach Impfung und Erstarung mit einer Schicht des unimpften, sulfithaltigen Nährbodens übergeben. — Bei *Tetanusbacillen* scheint der Sulfitzusatz die Virulenz zu steigern. (Ann. d'ig. 30. 274—80. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 423. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Chr. Zoeller, *Beitrag zum Studium der „vaccinierten“ Nährböden*. Die Erscheinung, daß ein Nährboden, in dem der Typhusbacillus gewachsen war, dessen Züchtung nicht mehr gestattet, bleibt auch bei Sterilisierung im Autoklaven (110°, 15 Minuten). In Schrägagar wurde diese „Vaccination“ nach 48 Stdn., in gewöhnlicher Nährbouillon nach 15—16 Tagen festgestellt. Sie wird nicht nur durch Verbrauch der Nährsubstanz, sondern auch durch B. eines hemmenden Stoffes bedingt. (C. r. soc. de biologie 84. 122—24. 22/1.* Lab. de vaccination antityphoidique de l'armée.) SPIEGEL.

A. Sordelli und E. Wernicke, *Einfluß der Zucker auf die Bildung des Diphtherietoxins*. Bouillon, deren Zucker durch Hefe vergoren war, lieferte mit verschiedenen Diphtheriestämmen gutes Toxin. Zusatz von Glucose hat starken Einfluß, der mit der Konz. und der Zeit des Zusatzes wechselt. Bei 5‰ wird der Giftwert des Toxins stark erhöht. Zusatz von 1‰ vor der Sterilisation wirkt ungünstig, nach der Sterilisation günstig auf die Toxinbildung; das gleiche ist der Fall bei Lävulose, die die besten Ergebnisse lieferte. (C. r. soc. de biologie 84. 176. 22/1. 1921. [4/11.* 1920.] Buenos Aires, Dép. nat. d'Hygiène.) SPIEGEL.

Salimbeni, *Über den d'Herelleschen Bakteriophagen*. Die von D'HERELLE beschriebenen Erscheinungen sind, wie Vf. durch mkr. Unterss. unter besonderen Bedingungen feststellte, weder einem unsichtbaren Mikroben (D'HERELLE), noch der Wrkg. einer Diastase (KABESHIMA) zuzuschreiben, sondern einem pleomorphen

Organismus, dessen Sporen so klein sind, daß sie durch die Chamberlandkerze L₂ hindurchgehen, während die vegetativen Formen unter Umständen sogar mit bloßem Auge wahrgenommen werden können. Nach gewissen Entwicklungserscheinungen dürfte er den Tallophyten nahestehen. (C. r. soc. de biologie 83. 1545—48. 11/12.* 1920)

SPIEGEL.

K. Blühdorn, Über Kohlenhydratgärung. (Beitrag zur Biologie der Darmflora II.) Von bestimmten anaeroben Gärungsbakterien wird Milchzucker in Peptonwasser stärker angegriffen als Rohrzucker. Mehle werden auch nach längerem Kochen nur wenig von Stuhlakterien vergoren; stark ausgemahlene Kriegsmehl zeigt eine stärkere Vergärung als feines Friedensmehl, was wohl mit Sicherheit auf den höheren N-Gehalt zurückzuführen ist. — Rohrzucker, Milchzucker und Maltose üben, der Milch zugefügt, gar keinen Einfluß auf die Säuerung aus, Nährzucker bedingt bisweilen eine geringe, Malzextrakt dagegen stets eine erhebliche Steigerung der Säurebildung. Auch wässrige Mehlsuppe zeigt nach Zusatz von Malzextrakt erheblich stärkere Säurewerte als nach Zusatz der anderen Zucker. Die stark gärungsfördernde Wrkg. des Malzextraktes wird auf den Gehalt an Eiweiß und Salzen zurückgeführt; denn in einer künstlichen Malzlg. aus Maltose, Dextrin, Pepton u. Salzen erweisen sich nur die Salze u. das Pepton als gärungsfördernd. — Bei Neutralisierung und gewissen Graden von Alkalisierung nimmt das Bakterienwachstum u. die Säuerung zu; in Bruststuhlfloren kann durch Alkalizusatz eine Steigerung, durch Säurezusatz umgekehrt eine Abnahme der Gärung erzielt werden. Die Alkalisierung der Milch zur Bewahrung vor Gärung kann Schaden stiften, weil dadurch die Milchsäurebakterien in ihrem Wachstum zwar gehemmt, aber Bakterien der Coligruppe besonders reichlich gefördert werden können. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 13. 488—501. 1920.)

AEON.**

3. Tierchemie.

Meyer Bodansky, Biochemische Studien über Meeresorganismen. II. Das Vorkommen von Zink. (I. vgl. ROSE und BODANSKY, Journ. Biol. Chem. 44. 99; C. 1921. I. 98.) In 20 Arten von Seetieren wurde stets Zn gefunden, das danach wie Cu (I. c.) als n. Bestandteil ihrer Gewebe zu betrachten ist. Bei der Auster findet es sich ziemlich gleichmäßig im Verdauungsorgan, Mantel und Bart, in geringerer Menge im Muskel. Durch Dialyse während 96 Stdn. konnten aus fein zerriebenen Austern 49,5% des vorhandenen Zn entfernt werden. (Journ. Biol. Chem. 44. 399—407. Nov. [25/8] 1920. Galveston, Univ. of Texas.) SPIEGEL.

Ilse Reuter, Untersuchungen über einige Extraktstoffe von *Cryptobranchus japonicus*. Die genaue Unters. der Extraktstoffe eines kaltblütigen Wirbeltieres sollte dazu führen, Arginin neben Kreatinin zu finden. 4059 g Brei ausgeweideter japanischer Riesensalamander wurden verarbeitet, *Kreatin, Methylguanidin, Fleischmilchsäure* mit Sicherheit chemisch festgestellt. Die Anwesenheit von *Arginin* konnte ausgeschlossen werden, dagegen fand sich an seiner Stelle ein neuer, *Japonin* genannter Körper, dessen Methylierungsprod. ein schwer l., gut krystallisierendes *Aurat* lieferte, F. 322° unter Zers., Au 47,6—47,7%, hellgelbe, zu zierlichen Figuren zusammengesetzte Säulchen. Das Methylierungsprod. des Japonins selbst gab folgende Rkk: mit K-Cd-Jodid weißer Nd.; mit DRAGENDORFS Reagens roter, krystallinischer Nd., beim Erhitzen schwarzbraun (J); mit K-Hg-Jodid gelber Nd., ll. in der Wärme, in der Kälte lange, rhombische Nadeln; mit NESSLERS Reagens gelblicher Nd., l. beim Erhitzen, beim Erkalten rhombische, durchsichtige Nadeln; mit gesättigter HgCl₂-Lsg. und wss. CdCl₂-Lsg. krystallinischer Nd.; mit Pikrinsäure und Pikrolonsäure kein Nd.; mit Phosphorwolframsäure mikrokrystallinischer, schwer l. Nd. (Ztschr. f. Biologie 72. 129—40. 31/12. [5/7.] 1920. Marburg, Physiol. Inst.)

AEON.

Ch. Achard und E. Feuillié, *Albumosen der Zellen und der Gewebe*. Nach dem früher beschriebenen Verf. (C. r. soc. de biologie 83. 1514; C. 1921. II. 343) wurden in 1 Liter rotem Blutkörperbrei, wie er durch dreimaliges Zentrifugieren und Waschen gewonnen wird, 2 g Albumosen gefunden. Bei Unters. der entsprechenden Menge Vollblut fanden sich überraschender Weise wesentlich geringere Werte, 0,3–0,4 g. Dies erklärt sich nicht allein durch Adsorption von Albumosen seitens des Eiweißnd. aus dem überschüssigen Plasma; man muß vielmehr daran denken, daß eine Verb. zwischen den Albumosen der Körperchen und den Plasmalipoiden eintritt. — Weiße Blutkörperchen gaben 1,5 g Albumosen im Liter. — Globulinreiches Plasma liefert mehr Albumosen als gewöhnliches. — In Organgeweben wurden verschiedene Mengen Albumosen gefunden, wobei das Verhältnis demjenigen des Lipoidgehaltes nach MAYER und SCHAEFFER ähnelt. So ergaben Lungen 14,4, Niere 9,4, Leber und Gehirn 8, roter Muskel 4,4, blasser Muskel 3 g pro kg. (C. r. soc. de biologie 83. 1584–87. 18/12.* 1920.) SPIEGEL.

E. Salkowski, *Über die Darstellung und einige Eigenschaften des pathologischen Melanins*. II. *Nebst Bemerkungen über das normale Leberpigment*. (I. vgl. VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 227. 121; C. 1920. III. 286.) Die letzte Reinigung des Melanins aus Geschwülsten erfolgt besser, als mit Eg., mit schwach salzsaurem A.; ein so völlig von Eiweiß und Fett befreites Präparat hatte 0,57% P. Das Destillat von Melanin mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 gab gleiche Rkk. wie solches von Pepton: Geruch nach Benzaldehyd u. Valeraldehyd, Reduktion von ammoniakalischer Ag-Lsg. in Kälte, Violettfärbung von Fuchsin- SO_3 , die aber hier auch nach Zusatz von HCl blieb (CH_2O). Ferner wurden darin flüchtige Fettsäuren festgestellt. *Tryptophan* scheint durch positiven Ausfall der EHELICHschen und ADAMKIEWICZschen Rk. nach Behandlung mit NaOH u. H_2O , im Melanin nachgewiesen. Der Farbstoff aus n. Lebern war vom pathologischen Melanin durchaus verschieden, besteht wahrscheinlich aus 2 Farbstoffen von verschiedener Löslichkeit in Ä. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 228. 468–75. 1920. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 340. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

J.-E. Abelous, *Natur der oxydierenden und reduzierenden Fermente*. *Bemerkungen zur Veröffentlichung von Fräulein Stern und Herrn Battelli*. BATTELLI und STERN (C. r. soc. de biologie 83. 1544; C. 1921. I. 332) erwähnen nicht die Arbeiten von Vf. u. ALOY, die lange vor WIELAND gefunden haben, daß die oxydierenden und reduzierenden Fermente identisch sind, u. daß sowohl die Vorgänge der Red., wie der Oxydation an das gleiche Ferment gebunden sind, dessen V. sie bei Pflanzen und Tieren nachgewiesen, und dem sie den Namen *Oxyhydrinase* gegeben haben. (C. r. soc. de biologie 84. 7–8. 8/1.*) ARON.

A. Morel, G. Mouriquand und M. Mignet, *Über die beschränkte Gültigkeit eines Magendieschen Versuches zur Demonstration von Ernährungsstörungen, die durch Enthülsen von Getreidefrüchten entstehen*. Die Schädigungen, die bei Tauben, Ratten und Meerschweinchen durch Ernährung mit enthülsten Getreidekörnern entstehen, sind bekannt. Nach MAGENDIE entstehen dieselben auch bei Hunden. Ein Hund, der mit beliebig großen Mengen von weißem Weizenbrot und W. ernährt wurde, starb unter Zeichen von Kachexie nach 50 Tagen, während ein Hund, der mit W. und schwarzem Kommissbrot ernährt wurde, gesund blieb. Den Vf. gelang es, einen Schäferhund mit Brot aus 50% ausgemahlenem Weizen und W. und eine junge Hündin mit Milch und dem gleichen Weizenbrot bei Bewegung im Freien 150 Tage gesund zu erhalten. Ein 3 Monate alter Jagdhund nahm dagegen bei Verfütterung mit verschiedenen Brotsorten, auch unter Beigabe von Milch u. Gemüse, nicht an Gewicht zu. Erst, als er täglich dazu 20 g Rindfleisch erhielt, ge-

dich er. Bei den MAGENDIESEN Beobachtungen werden wahrscheinlich andere Momente als die Ernährung mit stark ausgemahlten Getreidekörnern eine Rolle gespielt haben; auch die Rasse der Hunde ist von großer Bedeutung. (C. r. acad. de biologie 84. 46—48. 8/1. 1921. [20/12.* 1920.] ARON.

G. Mouriquand und P. Michel, *Parallelismus zwischen dem Grad der Austrocknung und der antiskorbutischen Kraft der frischen Gemüse*. Abgesehen von jeder Sterilisation und Aufbewahrung verliert die gekeimte Gerste ihre hohe antiskorbutische Kraft durch einfaches Trocknen bei 37°, der Verlust an antiskorbutischer Wirkg. nimmt mit dem Grade der Austrocknung und dem Verlust an Vegetationswasser zu, so daß Meeresschweinchen, die mit Gerstenkörnern und gekeimter Gerste ernährt werden, die 90% Vegetationswasser verloren hat, am 50. Tage an Skorbut sterben, Tiere, die mit Gerstenkörnern u. gekeimter Gerste ernährt werden, die nur 75—80% Vegetationswasser verloren hat, erst am 100. bis 160. Tage an Skorbut erkranken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 84. 41—42. 8/1. 1921. [20/12.* 1920.] ARON.

Harold K. Faber, *Natriumcitrat und Skorbut*. Na-Citrat scheint, zu 0,25% der Milch zugesetzt, das n. in geringen Mengen darin enthaltene „antiskorbutische Prinzip“ zu zerstören. (Proc. of the Soc. for exp. Biol. and Med. New York 17. 140—41. S. Francisco, STANFORD med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 374. Ref. WEIL.) SPIEGEL.

Silvio Corinaldesi, *Änderungen des intermediären und äußeren Stickstoffstoffwechsels in Abhängigkeit von der Ernährung*. Bereits 1 Stde. nach der Mahlzeit steigt im Blute der Rest-N, erreicht in der 4. Stde. das Maximum (bis 0,09% nach reichlichem Fleischgenuß) und nach 7—8 Stdn. wieder den Anfangswert. Im Harn beginnt die N-Ausscheidung 2 Stdn. nach der Mahlzeit zu steigen und erreicht das Maximum in der 6. Stde. (Rif. med. 36. 925—27. 1920. Genova, Univ., ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 388—89. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Pietro Saccardi, *Pyrrrol und Melanurie*. III. Mitteilung. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 50. I. 222; C. 1920. III. 422.) Nach gewissen Krankheitsbildern könnte man denken, daß Adrenalin oder auch Tyrosin als Muttersubstanzen des Melanins in Betracht kämen. Vf. weist nach, daß Tyrosin für sich allein nicht imstande ist, Melanin zu liefern. Bzgl. des Adrenalins konnte kein sicheres Ergebnis erzielt werden. Es wird nachgewiesen, daß der menschliche Körper bzgl. der Fähigkeit, Pyrrrol zu oxydieren, in der Mitte zwischen pflanzenfressenden u. fleischfressenden Tieren steht. Der tierische Organismus ist auch imstande, Melanin zu Melanogen zu reduzieren. Beim Kochen von Eieralbumin mit konz. HCl entsteht eine wahre melanoide Substanz, während Glucose eine solche Substanz natürlich nicht liefert. Obwohl natürliches und künstliches Melanin beim Schmelzen mit Natron Indol- und Pyrrolderivv. liefert, gelingt es weder auf diese, noch auf andere Weise, daraus eine Lag. zu erhalten, die die Rk. von THORMÄHLEN gibt. Es ist also bisher nicht gelungen, Melanin in Melanogen zurückzuverwandeln, während dies im Organismus leicht geschieht. Die bisher untersuchten Melanine werden, ebenso wie Pyrrrolschwarz, leicht von Peressigsäure (Eg + H₂O₂) oxydiert. (Gazz. chim. ital. 50. II. 118—28. Sept. 1920. Camerino, Univ.) POSNER.

Antonio Gaviati, *Über die morphologischen und degenerativen Veränderungen des Blutes von mit X-Strahlen behandelten Tieren, untersucht mit Hilfe der Vitalfärbung*. Die mit Hilfe der Vitalfärbungsmethode erkennbaren Veränderungen der verschiedenen geformten Elemente des Blutes nach Bestrahlung mit kleinen oder größeren und großen Mengen Röntgenstrahlen werden beschrieben. Besonders empfindlich sind die Blutplättchen, die nach vorübergehender Vermehrung hochgradige Verminderung erfahren. (Haematologica 1. 273—97. 1920. Pisa, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 382. Ref. LÜDIN.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Der körper-, blut- und zellfremde Zustand*. Außer der Blut- und Zellfremdheit von Stoffen, die im Organismus nicht vorkommen, gibt es noch eine „Fremdheit“ infolge anderen physikalischen Zustandes als im Blut und den Geweben. Andere Teilchengröße bedingt veränderte Oberflächenwrkg., elektrische Umladung usw. Von fremden Zellen erzeugte blut- und zellfremde Stoffe mögen vielleicht durch Änderung des Dispersitätsgrades modifizierend auf die Körperfunktionen wirken (Milch-, Proteinkörpertherapie). Das Wort „zustandsfremd“ soll die Aufmerksamkeit auf den physikalischen Zustand lenken. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 322—23. 21/12. [12/11.] 1920. Halle, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Emil Abderhalden, *Arteigen und doch zellfremd*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 322; vorst. Ref.) Unser Darm, unsere Lunge und Niere lassen Stoffe nur nach Veränderung ihrer Artfremdheit hindurch. Der physikalische Zustand im Blut ist sehr konstant: „blutzustandseigen“. Fremdartigkeit entsteht dadurch, daß der physikalische Zustand irgendwie gegenüber dem des Blutes und der Zellen verändert wird. Der kolloidale Zustand der verschiedenartigen Zellen und Körperfl. muß eingehend studiert werden. (Umschau 25. 17—18. 8/1.) MÜLLER.

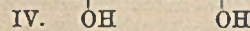
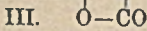
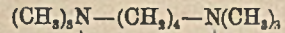
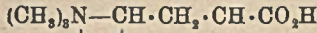
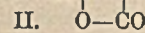
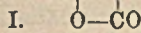
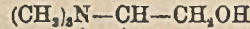
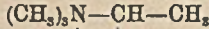
Bauvioux, *Augenverletzungen durch blasenziehende Gase*. Die bei Erkrankungen durch Dichloräthylsulfid und seine Derivate häufig auftretenden Augenschädigungen, die eingehend beschrieben werden, werden teils als Folge einer Giftwrkg. auf das sympathische Nervensystem, teils durch direkte Verbrennung erklärt, die Herzschädigungen auf Lähmung sympathischer Herznerven und Schädigung des Myokards zurückgeführt. (Arch. d'Ophthalmol. 37. 597—619. 1920. Bordeaux, Clin. ophthalmol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 447—48. Ref. FLURY.) SP.

Maurice Philippson und G. Hannevert, *Die physiologische Wirkung der Säuren und ihre Löslichkeit in Lipoiden*. Diffusionsverss. durch Kollodiumsäckchen, die mit Ä.-Extrakt von Muskelfleisch getränkt sind. Diese Filter sind impermeabel für anorganische, permeabel für organische Säuren. $\text{HCl} > \text{Essigsäure} > \text{Milchsäure} > \text{Ameisensäure} > \text{Buttersäure}$. Colorimetrisch mit Kongorot wurde festgestellt, daß gleiche Mengen H⁺ durchtreten bei Buttersäure in 6,5, Essigsäure in 11, Milchsäure in 25, Ameisensäure in 40 Minuten. Die Reihe der physiologischen Wirksamkeit bei Durchspülung von Froshmuskeln (fibrilläre Zuckungen, Übererregbarkeit) ist die gleiche. (C. r. soc. de biologie 83. 1570—72. 11/12. [4/12.°] 1920. Brüssel.) MÜLLER.

D. Ackermann und F. Kutscher, *Über einige methylierte Aminosäuren und methylierte Aporrhegmen, sowie ihr Verhalten im Tierkörper*. Als „Aporrhegmen“ wird ein biologisches Aminosäuresprengstück bezeichnet; viele dieser lassen sich ganz besonders gut, sogar in geringer Menge, in kristallinischer Form rein abscheiden, wenn man sie erschöpfend methyliert und die entstandenen Prodd. in die Edelmetallsalze, vor allem die Chloraurate, überführt. Die Methode der Methylierung war stets folgende: Die Aminosäure wird in der 10-fachen Menge W. gel., mit Barytwasser alkal. gemacht, BaCO_3 und das 8—10-fache des Gewichtes der angewandten Aminosäure an Dimethylsulfat zugegeben, Stehenlassen bei Zimmertemp., Umschütteln und ständiges Übersättigen mit Ba(OH)_2 . Nach 12 Stdn. oder mehr Filtrieren, Ansäuern des Filtrats mit konz. HCl, Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zugabe von überschüssigem BaCl_2 . Der Rückstand wird mit A. oder Methylalkohol aufgenommen, filtriert, das Filtrat eingedampft, und das Verf. wiederholt, wenn noch Ba in Lsg. ist. Der nach Verdunsten des A. verbleibende Sirup wird nach Zugabe von wenig HCl mit 30%ig. wss. AuCl_3 -HCl-Lsg. gefällt u. aus verd. HCl umkristallisiert. Nur manchmal ist vor der Au-Fällung Reinigung durch Phosphorwolframsäure erforderlich.

α-Homobetain (I), aus d-l-Alanin dargestellt, zers. sich bei 230°. Eine Katze erhielt im Laufe eines Tages 6g des aus dem analysenreinen Chloraurat dar-

gestellten Chlorids; aus dem Harn werden 20% der eingegebenen Menge wieder gewonnen. — *Serinbetain* (II.), Au-Salz, F. 211—212. — *Glutaminsäurebetain* (III.),



Au-Salz, F. 135°; nach Eingabe von 3 g des Chlorids an eine Katze innerhalb von 2 Tagen werden 12% aus dem Harn analysenrein wiedergewonnen. — *Trimethylammoniumhydroxyvaleriansäure*, aus δ -Aminovaleriansäure, aus gefaultem Arginin, Au-Salz, F. 165—166°; wirkt bei subcutaner Einspritzung im Tiervers. Curare ähnlich: Speichelfluß, Kot- u. Harnabgang, Lähmung, Tod. Nach Verfütterung kann die Substanz aus dem Harn wiedergewonnen werden. — *Trimethylammoniumhydroxyacaprionsäure*, Au-Salz, F. 152°. — *Trimethylphenyläthylammoniumhydroxyd*, Au-Salz, F. 150°. — *Hexamethyltetramethylendiammoniumhydroxyd* (*Hexamethylputrescin*) (IV.), früher von WILLSTÄTTER und HEUBNER aus 1,4-Diaminobutan dargestellt, von den Vf. aus Putrescin, das durch Fäulnis von Ornitin gewonnen war, bereitet. Zersetzungspunkt des Au-Salzes unscharf. Im Tiervers. bei Frosch, Maus u. Katze typische Curarewrkg. Nach Verfütterung werden 58% aus dem Harn wiedergewonnen. — *Hexamethylpentamethylendiammoniumhydroxyd* (*Hexamethylcadaverin*), ebenfalls unscharfer Zersetzungspunkt des Au-Salzes, curareartige Wrkg. im Tiervers. — *Trimethyl- β -imidazolyläthylammoniumhydroxyd* (*Hexamethylhistamin*), Au-Salz, F. 227°. Wrkg. ähnlich den vorhergehenden Prodd. (Ztschr. f. Biologie 72. 177—86. 31./12. [22/7.] 1920. Würzburg u. Marburg a. L., Physiol. Inst.) ARON.

Risaburo Doi, *Die pharmakologische Untersuchung des Zingerons*. Die Dämpfe des Zingerons (vgl. NOMURA, Journ. Chem. Soc. London 111. 769; C. 1918. I. 619) reizen leicht die Nasenschleimhaut. Auf der Zungenspitze verursacht es ein brennendes Gefühl. Bei Kaninchen bewirkt es eine leichte Hyperämie der Bindehaut in 1%ig. Lsg. Die Haut wird nicht verändert. Bei Fröschen macht es leichte Lähmung, der völlige Erholung folgt. Das Herz bleibt unbeeinflusst. Subcutane Injektion großer Mengen des Zingerons ruft beim Frosch zentrale Lähmung hervor. Die perorale Darreichung des Zingerons bewirkt bei Kaninchen keine andere Erscheinung als Erschlaffung des Darmes u. Abschwächung der Peristaltik, bei intravenöser Darreichung kommt es zu motorischer Lähmung. Der Blutdruck wird nur wenig geschädigt. Die Erscheinungen gehen vorüber und machen einer Erholung Platz. (Tōhoku Journ. of exp. med. 1. 96—101. 1920. Sendai, Tōhoku Imp. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 446—47. Ref. KOCH-MANN.) SPIEGEL.

W. M. Baldwin, *Eine Untersuchung über die kombinierte Wirkung von X-Strahlen und Vitalfarbstoffen auf Paramäcien*. Bei vital (mit Neutralrot, Trypanblau und -rot, Methylenblau, Dahlia, Nilblau, Alizarinblau, Isaminblau, Sudan III, Janusgrün) gefärbten, sonst ungehinderte Lebenstätigkeit zeigenden Paramäcien treten Schädigungen viel schneller und nach kürzerer Bestrahlungszeit auf als bei anderen. Vf. schreibt die primäre Todesursache der Farbstoffaufnahme in den Kern zu, dessen Membran sonst impermeabel ist und nur durch hohe Farbstoffkonz. oder Bestrahlung permeabel wird. Die Farbstofflösungen selbst wurden durch die Bestrahlung nicht alteriert. (Biol. Bull. of the marine biol. Lab. 39. 59—66. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 331—32. Ref. BĚLAŘ.) SPIEGEL.

Alfred E. Cohn und Robert L. Levy, *Die Wirkung therapeutischer Digitalisdosen auf die Herzmuskelkontraktion*. Therapeutische Gaben (30% der tödlichen) von Digitalistinktur und g-Strophanthin, intravenös gegeben, verstärkten bei Hunden

und Katzen die Herzkontraktion unter Veränderung der T-Welle im Elektrokardiogramm und heben den Blutdruck. (Proc. of the Soc. f. exp. Biol. and Med. New York 17. 160—62. 1920. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 443. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

F. Bohnenberger, *Zur Frage der Wirkung von Digitalis auf den Farbensinn*. Vf. konnte im Gegensatz zu H. SCHULZ (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 156. 610; C. 1914. I. 1514) eine Änderung des Farbensinnes durch therapeutische Digitalisgaben nicht feststellen. (Ztschr. f. die ges. exp. Med. 11. 138—43. 1920. Tübingen, Physiol. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 443. Ref. KOHLBAUSCH.) SPIEGEL.

V. Wallich, P. Abrami und E. Lévy-Solal, *Gerinnung des Blutes und Uterusblutung während der Schwangerschaft. Therapeutische Wirkung von Peptoneinspritzungen*. In einem Fall von zwei Monate anhaltender Blutung mit 16 Minuten Gerinnungszeit (gegenüber n. 2½ Minuten) bewirkten 5—20 cem 5%ig. Peptonlg. subcutan Frühgeburt ohne schwere Blutung und eine Verkürzung der Gerinnungszeit. (C. r. soc. de biologie 83. 1364—66. 6/11.* 1920) MÜLLER.

Doyon, *Beteiligung der Zellkerne an den Sekretionserscheinungen. Antikoagulierende Eigenschaften der Nucleinsäure des Darmes*. Vf. folgert aus seinen Arbeiten, daß eine antikoagulierende Substanz, die vom Organismus unter gewissen Einflüssen (Pepton, Atropin, Morphin usw.) ausgeschieden wird, ihren Ursprung in den Zellkernen hat. Aus allen Organen läßt sich eine P-haltige Substanz ausziehen, die mit jener identisch ist, und die Nucleinsäuren besitzen gerinnungswidrige Wrkg. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 966; C. 1920. III. 17), wie sich besonders gut an der aus dem Darm von Hunden oder Pferden gewonnenen zeigen läßt. Das Na-Salz bewirkt außerdem geringe Hämolyse. (C. r. soc. d. l'Acad. des sciences 171. 1402—3. 27/12.* 1920) SPIEGEL.

G. Mouriquand und P. Michel, *Störungen von Skorbutcharakter bei normal ohne Defekte genährten Tieren, welche der Wirkung von Schilddrüsenextrakt ausgesetzt wurden*. Meerschweinchen erhielten als Futter Gerstenkörner und gekeimte Gerste in Mengen, bei denen sich die Tiere bis zu 800 Tagen ohne Störungen halten lassen. Wurden zu diesem defektfreien, an antiskorbutischen Stoffen ausreichenden Futter 25—50 mg Schilddrüsenextrakt täglich verfüttert, so magerten die Tiere ab und starben nach etwa 15—30 Tagen, bei kleineren Mengen Schilddrüsenextrakt nach längerer Zeit, unter deutlichen skorbutischen Veränderungen an den Knochen. (C. r. soc. de biologie 84. 43—45. 8/1. 1921. [20/12.* 1920.]) ARON.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. Lüscher, *Gaswechsel und mechanische Leistung des Froschherzens*. II. Mitt. (I. Mitt. vgl. Ztschr. f. Biologie 70. 245; C. 1920. I. 181.) Bei niedrigem Anfangsdruck nimmt der O₂-Verbrauch von Überlastungszuckungen des Froschherzens mit steigendem Überlastungsdruck zu; bei hohem Anfangsdruck bleibt der O₂-Verbrauch gleich oder nimmt wenig ab. Der O₂-Verbrauch der isotonischen Kontraktion nimmt mit steigendem Anfangsdruck zu, derjenige der isometrischen Kontraktion bei einer Steigerung des Anfangsdruckes von 100 auf 300 mm W. ab, bei einem nicht näher bekannten Anfangsdruck unter 100 mm W. muß ein Maximum sein. Der O₂-Verbrauch der untersuchten drei Kontraktionsformen (isotonisch, überlastet, isometrisch) strebt ein und demselben Maximum zu. — Der O₂-Verbrauch der Überlastungszuckung von hohem Überlastungsdruck und wahrscheinlich auch derjenige der isometrischen Kontraktion ist dem Prod. aus Volumen und isometrischer Druckleistung proportional. Es gilt für die Überlastungszuckung: O₂-Verbrauch = $8,6 \times 16^{-6} \times \text{Volumen} \times \text{Druck}$. Für die isotonische Kontraktion nimmt die Konstante für jeden Anfangsdruck einen anderen Wert an. — Im n. Kreislauf kann

das Herz das Maximum an nutzbarer Arbeit bei maximalem Wirkungsgrad leisten. Der maximale Wirkungsgrad der Gesamtarbeit der Überlastungszuckung wurde zu 31% gefunden. Er wird nahezu unter denselben Bedingungen wie das Maximum der Arbeit erreicht. (Ztschr. f. Biologie 72. 107—27. 31/12. [11/5.] 1920. Bern, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

John P. Peters, jr. und David P. Barr, Untersuchungen des Atemmechanismus bei kardialer Dyspnoe. I. Die niedrige Kohlensäure-Alveolarspannung bei kardialer Dyspnoe. Bei Benutzung der HALDANESchen Methode zur Best. der Alveolartension findet man bei Herzkranken etwa die gleichen Schwankungen wie n., aber gegenüber der CO₂-Kapazität des Blutes eine relativ niedrige CO₂-Alveolartension. Der schädliche Raum im Bronchialbaum ist nicht nennenswert vergrößert. Solche Kranke bleiben auch bei Atmung CO₂-reicherer Gemische, wenn sie ihre Expirationsluft wieder einatmen, bei verhältnismäßig niedriger CO₂-Spannung. PLESCHS Sackmethode gibt mit HENDERSONS Methode identische Zahlen der CO₂-Alveolartension, doch muß man jene mit verschiedenen vielen Atemzügen und verschiedenen langer Atemdauer öfters wiederholen und den Durchschnitt nehmen. PLESCHS Methode gibt nämlich wechselnde Zahlen. Beide Methoden liefern höhere Werte als nach HALDANE, trotzdem sind die Zahlen bei Herzkranken immer relativ niedrig gegenüber Normalen. (Amer. Journ. Physiol. 54. 307—34. 1/12. [9/8.] 1920. CORNELL Univ.)

MÜLLER.

John P. Peters jr. und David P. Barr, Untersuchungen des Atemmechanismus bei kardialer Dyspnoe. II. Eine Bemerkung über das wirkliche Lungenvolumen bei kardialer Dyspnoe. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 54. 307; vorst. Ref.) Bei dekompensierten Herzkranken ist die Vitalkapazität oft verringert, ebenso die Residualluftmenge, diese allerdings weniger. Wenn Dyspnoe vorliegt, ist keine Zunahme der Residualluft mit der Methode der Wiederatmung ausgeatmeter Luft feststellbar. Die für den Gaswechsel in den Organen verwertbare Luftmenge ist bei kardialer Dyspnoe jedenfalls gegen n. verringert. Auch bei wiederholter Wiederatmung, also hoher CO₂-Spannung, ist der Luftwechsel kleiner als n. (Amer. Journ. Physiol. 54. 335—44. 1/12. [9/8.] 1920. CORNELL Univ.)

MÜLLER.

David P. Barr und John P. Peters jr., Untersuchungen des Atemmechanismus bei kardialer Dyspnoe. III. Die wirkliche Ventilation bei kardialer Dyspnoe. (I. u. II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 54. 307. 335; vorst. Ref.) Man kann den schädlichen Raum als konstant zu 130 ccm annehmen. Die nach HALDANE gewonnenen Proben sind wirkliche Alveolenluft sowohl bei n. wie bei herzkranken Versuchspersonen. Die CO₂-Spannung in ihr ist entscheidend für den Lungengaswechsel. Der Dicarbonatgehalt des Blutes läßt bei kardialer Dyspnoe keinen Schluß auf die CO₂-Spannung in den Alveolen zu. Der Lungengaswechsel (Minutenvolumen) ist dabei vergrößert, der CO₂-Gehalt in der Lungenluft vermindert. Der Stoffwechsel ist gegenüber der Norm nicht vermehrt. Die Zunahme des Gasaustausches kann nicht sehr erheblich werden, da das „effektive“ Lungenvolumen bei dekompensierten Herzkranken klein ist. (Amer. Journ. Physiol. 54. 345—54. 1/12. [9/8.] 1920. CORNELL Univ.)

MÜLLER.

M. Laudat, Vergleichende Untersuchungen über die Retention von Harnstoff und anderen Stickstoffsubstanzen im Blut von chronischen Nephritikern. Während CHABANIER und GALHARDO fanden (C. r. soc. de biologie 82. 723; C. 1920. III. 111), daß bei den Nephritikern die Vergiftungserscheinungen parallel dem Rest-N im Blut gehen, zeigte sich, daß bei Patienten im Endstadium der BRIGHTSchen Krankheit der Harnstoff im Blut sehr stark erhöht war, während der N-Spiegel annähernd n. blieb. Man kann daher nur den Harnstoffspiegel im Blut bei den Nephritikern als prognostisch wichtig betrachten. (C. r. soc. de biologie 84. 23—25. 8/1.* Paris, Hôpital Cochin.)

ARON.

H. Bierry und F. Rathery, *Diabetes und Glykämie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1590; C. 1921. I. 425.) Jeder Diabetiker hat einen eigenen glykämischen Toleranzwert, dessen Höhe von prognostischer Bedeutung ist. Ein besonderes Interesse scheint der Wert für Eiweißzucker zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 244—46. 24/1.*) SPIEGEL.

Noël Fiessinger, *Der hämatimetrische Index der Peroxydase in der Pathologie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 554; C. 1919. IV. 349.) Die früher beschriebene Methode zur Zählung der Leukocyten, welche die Peroxydaseerk. geben, wurde bei verschiedenen Krankheiten angewandt. Bei den chronischen, fieberfreien Krankheiten war der Peroxydaseindex annähernd n., ebenso bei den verschiedenen Anämien, bei Typhus war er geringer, bei den anderen akuten Infektionskrankheiten höher als in der Norm, besonders stark erhöht bei akuten Eiterungen. (C. r. soc. de biologie 84. 9—11. 8/1.*) ARON.

Friedrich Breinl, *Über Paragglutination*. Bei vielen Colistämmen werden, solange sie in ihrem natürlichen Medium leben, Receptoren angetroffen, die der atoxischen Dysenteriegruppe homolog sind, ebenso häufig Receptoren der Typhusgruppe, die aber von den zugehörigen Immunseren weniger deutlich angegriffen werden. Diese Nebenreceptoren gehen nach Übertragung der Colistämme auf künstlichen Nährboden in der Regel rasch verloren. Entgegen der Ansicht von KUHN wird eine Beziehung zwischen dem Erreger einer Infektionskrankheit und der Agglutinierbarkeit der im Darne des Infizierten lebenden Colistämme bestritten, die künstliche Anzüchtung von Receptoren als ein Scheinphänomen, das mit einer Änderung des Receptorenapp. der Bakterien nichts zu tun hat, erklärt. Der Begriff der „Paragglutination“ im Sinne von KUHN u. WOITHE kann daher nicht anerkannt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 1—17. 31/1. 1921. [10/7. 1920] Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

A. Sordelli, H. Fischer, B. Wernicks und C. Pico, *Über die heterogenetischen Antikörper*. SODELLE und FISCHER haben früher gefunden, daß das heterogenetische Antigen in den Organen von Hund, Meerschweinchen, Pferd und in den Blutkörperchen von Hammel und Ziege in A. 1. ist. Fraktionierung des alkoh. Extraktes mit Ä. lieferte eine darin unl. Substanz, die Hämolyse zu binden, aber beim Kaninchen die B. hämolytischer Antikörper nicht hervorzurufen vermag. (Die mit A. extrahierten Organe haben noch schwaches antigenetisches Vermögen, binden aber die hämolytischen Antikörper nicht.) Das in A. 1. Antigen bindet hetero- u. isogenetische Hämolyse in derselben Weise. Zwischen der Meerschweinchenniere und den Blutkörpern von Hammel und Ziege fanden sich dabei keine Unterschiede. Das Bindungsvermögen haftet an einem *Cerebrosid*, das nach dem Verf. von LEVENE und ROSENHEIM aus Pferdeniere gewonnen wurde. — Die heterogenetischen Antigene fanden sich auch in den Organen von *Cavia aperea* und in Geschwülsten von Huhn und Meerschweinchen, nicht aber in solchen der weißen Ratte. (C. r. soc. de biologie 84. 173—74. 22/1. 1921. [4/11.* 1920.] Buenos-Aires, Dép. nat. d'Hygiène.) SPIEGEL.

A. Sordelli und C. Pico, *Über die Fällung des heterogenetischen Antigens*. Vf. wiederholen frühere, von SACHS und GUTH (Med. Klinik 1920. Nr. 6) nicht erwähnte Feststellungen, die sich mit denen der genannten Autoren decken. Durch Wrkg. der heterogenetischen Antikörper kann man die in physiologischer Lsg. suspendierten Lipoidteilchen fällen, wenn man dieser Lsg. alkoh. Extrakte von Organen oder Blutkörpern, die den heterogenetischen Antikörper enthalten, zusetzt. Die Erscheinung scheint auf Wechselwrkg. zwischen heterogenetischen Antikörpern und Antigenen zu beruhen. Die Temp. wirkt gleichmäßig auf den agglutinierenden Antikörper und das Hämolyse, zwischen denen auch fraktionierte Fällung der Seren keine Unterscheidung gestattet. Durch Komplementbindung kann man das

Vorhandensein eines Amboceptors, gebunden an die agglutinierten Teilchen, feststellen. Ohne NaCl gelingt die Agglutination nicht. Mit Extrakten aus Leber oder Gehirn des Meerschweinchens gelingt die Fällung trotz Gehaltes an heterogenetischem Antigen nicht. Bei 50° erfolgt die Fällung schneller, aber weniger vollständig als bei 37°. Oxalat und Citrat hindern die Fällung nicht, inaktive Sera von Kaninchen, Meerschweinchen, Pferd, Ratte und Rind ändern die Rk. der aktiven nicht. (C. r. soc. de biologie 84. 174—75. 22/1. 1921. [4/11.* 1920.] Buenos-Aires, Dép. nat. d'Hygiène.) SPIEGEL.

E. Weil, *Komplementbindungsversuche*. In einer Erörterung über die bisherigen Forschungen und Theorien führt Vf. den Nachweis, daß ein Stoff, dem der Hauptanteil an der spezifischen Wrkg. zukommt, seine Funktion ausüben kann, ohne verankert zu werden, wobei Änderungen des physikalischen Zustandes von maßgebendem Einfluß zu sein scheinen. — Die Verss., über die weiterhin berichtet wird, bezwecken eine Aufklärung der etwaigen Übereinstimmung zwischen Agglutination und Komplementbindung, nachdem sich bei Verss. über die Doppelnatur der Receptoren (WEIL u. FELIX, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 24; C. 1920. III. 218) herausgestellt hatte, daß die von stabilen Receptoren erzeugten kleinflockenden Agglutinine im Gegensatz zu den grobflockenden auffallend mit der komplementbindenden Fähigkeit des Immuserums einhergingen. Bei den Unterss. mit einem stark wirksamen Typhusimmuserum ergab sich nun, daß kleinflockige Agglutination fehlen, und es trotzdem zu stärkerer Komplementbindung kommen kann, daß andererseits stärkste grobe Flockung das Komplement nicht zu tangieren braucht. Es ist also nicht jede Art spezifizierter Flockung geeignet, das Komplement unwirksam zu machen. Die Entstehung der komplementbindenden Antikörper gegen Bakterien ist hauptsächlich den stabilen Receptoren der Bakterien zuzuschreiben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 50—84. 31/1. 1921. [21/7. 1920.] Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

G. Ichok, L. Goldenberg und B. Fried, *Fixationsreaktion bei Lupus*. Von 104 Lupuskranken zeigten mit BESREDKAS Antigen 69 positive, 18 teilweise, 17 negative Rk. Es waren reine Lupusfälle ohne sonstige Zeichen von Tuberkulose. Es fragt sich: Beweist das Vorhandensein von Antikörpern einen noch in der Entw. begriffenen tuberkulösen Herd oder eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen andere tuberkulöse Erkrankungen, als in der Haut? (C. r. soc. de biologie 83. 1363—64. 6/11.* 1920. Paris, Inst. PASTEUR.) MÜLLER.

André Jacquelin und Charles Richet fils, *Experimentelles Hervorrufen von Symptomen der alimentären Anaphylaxie mittels der Cutanreaktion*. Der den anaphylaktischen Anfall (QUINCKESches Ödem, Urticaria, Durchfall) hervorrufende Nahrungsbestandteil wurde, rein oder in physiologischer NaCl-Lsg. maceriert, durch eine winzige Hautwunde unter die Haut gebracht und erzeugte bei dem betreffenden Patienten nach 16 bis 18 Stdn. das jeweilige anaphylaktische Symptom, das nach 7 bis 8 Stdn. wieder verschwand. (C. r. soc. de biologie 84. 18—19. 8/1.* Paris, Abtlg. des Dr. LE NOIR.) ARON.

A. Tapernoux, *Über das sehr häufige Vorkommen von Gallenfarbstoffen in Hundeurin*. Systematische Unterss. bei mehr als 50 Hunden, die in verschiedenen gutem Ernährungszustande waren, gaben in 37 Fällen positive, in 13 Fälle negative, in 1 Falle zweifelhafte GRIMBERTsche Rk. Es bestand niemals Ikterus der Haut oder der Schleimhäute, die GMELINSche Rk. war immer negativ. Die Hunde haben also fast immer eine Cholämie, das Nierenfilter scheint der Entfernung von kleinen Mengen Gallenfarbstoffen aus dem Blut angepaßt zu sein. (C. r. soc. de biologie 84. 51—52. 8/1. 1921. [20/12. 1920.*] Lyon, Veterinärtschule.) ARON.