

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 4.

27. Juli.

(Wiss. Tell.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Glum, *Zehn Jahre Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften*. Bericht über die Tätigkeit der Kaiser WILHELM-Institute während der ersten 10 Jahre ihres Bestehens und Betrachtungen über ihre Bedeutung für Wissenschaft u. Wirtschaft. (Naturwissenschaften 9. 293—300. 6/5. Berlin.) RICHTER.

Léon Guillet, *Adolphe Carnot* †. Nachruf für den bekannten französischen Chemiker, geboren 1839, gest. 1920, der zahlreiche analytisch-chemische Arbeiten veröffentlicht hat. (Rev. de Métallurgie 18. 117—18. Februar.) DITZ.

K. A. Hofmann, *Friedrich Dolezalek*. Nachruf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. Abt. A. 21—25. 12/2.) PFLÜCKE.

Alfred Schulze, *Friedrich Dolezalek* †. Nachruf. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 89—92. März. [Jan.] Charlottenburg.) BÖTTGER.

L. Spiegel, *Martin Freund*. Nekrolog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. Abt. A. 53—73. 7/5.) PFLÜCKE.

Paul Jacobson, *Ludwig Gattermann*. Nekrolog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. Abt. A. 115—41. 11/6. [März.] Berlin.) PFLÜCKE.

E. J. Russell, *Percival Spencer Umfreville Pickering*. Bericht über Lebenslauf und wissenschaftliche Arbeiten des Genannten. (Biochemical Journ. 15. 1—3) SP.

Hermann Sigener †. Nachruf. (Chem.-Ztg. 45. 513. 28/5.) JUNG.

R. Lepsius, *Ignaz Stroof* †. Nachruf. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 92—94. März.) BÖTTGER.

J. Lifschitz, *Alfred Werner* †. Nekrolog, dessen Hauptinhalt ein Überblick über die Weiterentw. der Valenzlehre durch die Arbeiten des Verstorbenen bildet. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 514—29. Dez. [Jan.] 1920. Zürich.) BÖTTGER.

Wilhelm H. Westphal, *Die Durchmesser der Atome*. Unter Benutzung der von BRAGG berechneten Atomdurchmesser der Edelgase und Halogene einerseits und der von RANKINE (Philos. Magazine [6] 40. 516; C. 1921. I. 120) mitgeteilten gastheoretischen Durchmesser derselben Gase wird die Potenz des Abstoßungsgesetzes der Moleküle berechnet unter der Annahme, daß der gastheoretische Durchmesser den kleinsten Abstand darstelle, auf den sich zwei Moleküle bei einem Zusammenstoß einander nähern. Es folgt sehr angenähert eine abstoßende Kraft umgekehrt proportional der 3. Potenz des Abstandes. (Neuerdings hat RANKINE die von ihm ursprünglich benutzten Werte der gastheoretischen Durchmesser durch angeblich bessere neuere Angaben von CHAPMAN ersetzt. Bei Benutzung dieser Zahlen ergibt sich im wesentlichen das gleiche Resultat, jedoch ist der Verlauf der Kurve, welche die Abhängigkeit der auf die beiden verschiedenen Arten definierten Atomdurchmesser voneinander darstellt, nicht so glatt, wie mit den älteren Zahlen. (Ztschr. f. Physik 4. 254—56.) WESTPHAL.*

H. Kahler, *Die kristalline Struktur der kathodisch aufgespritzten Metallüberzüge*. Es wurde mit Hilfe der X-Strahlenmethode der Krystallanalyse die kathodisch aufgespritzte Haut von Bi, Ag, Au, Co u. Pt untersucht. Alle wurden als kristallin mit einer zufälligen Orientierung von Krystallachsen befunden. Die Krystallstrukturen und Dimensionen dieser Häutchen sind bestimmt worden, und es erwies sich in jedem Falle, daß sie identisch mit jenen des unzerstäubten Metalles sind. Die Fälle bei Co u. Se weisen Komplikationen auf, die von deren

allotropen Formen herrühren. Die Natur dieser Komplikationen wird untersucht. Ein Vergleich zwischen den Krystallstrukturen der Hütte des zerstäubten und des verdampften Ag wurde durchgeführt. (Physical Review 17. 230—31.) GAISSEB.*

Albert W. Hull und Wheeler P. Davey, *Graphische Bestimmung der hexagonalen und tetragonalen Krystallstruktur auf Grund von X-Strahlendaten*. Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, das hexagonale und tetragonale System ebenso leicht zu erklären, wie das kubische. Die Ausdehnungen aller möglichen Ebenen werden als eine Funktion der Drehachse aufgezeichnet. Diese Ausdehnungen wurden in logarithmischen Werten aufgezeichnet, so daß sie mit den experimentellen Werten, ohne Rücksicht auf die absol. Werte, verglichen werden konnten. Es wurden drei Kurven für das hexagonale System und drei für das tetragonale System gegeben. Die Anwendung der Kurven wurde gezeigt bei Analysen der Beugungsspektren des Zn, Cd u. In. Die Anordnung der Atome im Zn erwies sich als hexagonal dicht gepackt mit einer Achsendrehung von 1,86 und der Seite eines regulären dreieitigen Prismas von 2,370 Å.-E. Die Anordnung im Cd ist hexagonal dicht gepackt mit einer Achsenprehung von 1,89 und der Seite eines gleichseitigen Dreiecks von 2,698 Å.-E. Das Gitter des In ist zentrisch tetragonal mit einer Achsendrehung von 1,06 und der Seite eines Quadrats von 4,58 Å.-E. Für die Achsendrehung der beiden ersten Elemente ist in der Literatur 1,365, bzw. 1,335 angegeben, welche Werte nicht richtig sind. (Physical Review 17. 266—67.) GAISSEB.*

K. Schreiber, *Drosselwirkung und Zustandsgleichung*. Auf Grund mathematischer Entw., ausgehend von den Bedingungen der Umkehrpunktslinie der Drosselwrgk. und der mit dieser eng zusammenhängenden Wendepunktslinie der Drucklinien im *P-t*-Felde, wurde folgende Zustandsgleichung gefunden:

$$v = \frac{RT}{p} - \varphi \frac{\tau^2}{3T^2} \left[1 - \frac{p^2}{\pi^2} - \frac{3T^2}{\tau^2} \right].$$

Zur Festlegung der Konstanten dieser Gleichung sind noch Zustandsbeobachtungen von -80° bis $+300^\circ$ anzustellen. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase 21. 1—7. 17—21. 29—33. 44—45. 53—56. 65—68. 1920/21.) SPLITTGERBER.

Otto Liesche, *Das Molargewicht und seine Rolle in der Methodik der chemischen Forschung*. Anwendungsbereich und Bedeutung der Molekulargewichtsbest. werden beschrieben. (Naturwissenschaften 9. 330—34. 6/5. Berlin-Dahlem.) RICHTER.

Shanti Swarupa Bhatnagar, *Die Wirkung adsorbierter Gase auf die Oberflächenspannung des Wassers*. Vf. ermittelte das Gewicht, welches zum Losreißen eines in reines W. eintauchenden Kugelsegmentes aus Quarz erforderlich ist. Die Nickelschale, welche das W. enthielt, befand sich in einem geschlossenen zylindrischen Gefäß, welches sowohl evakuiert als mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnte, und ruhte auf einer von einer Schraube getragenen Scheibe, die von außen her durch einen Elektromagnet gedreht werden konnte, so daß sich die Schale heben und senken ließ. Dadurch wurde die Spiralfeder, an welcher der elektrisch heizbare Quarzkörper hing, und die in einer den Gefäßdeckel durchsetzenden Glasröhre an einem Schraubenkopf aufgehängt war, gedehnt, und die beim Abreißen des Kugelsegmentes beobachtete Längenänderung ergab die Größe des zum Abreißen erforderlichen Gewichts. Nach einer von FERGUSON (Philos. Magazine [6] 25. 507. 1913) aufgestellten Formel kann man die Werte der Oberflächenspannung berechnen, wenn der Kugelradius bekannt ist. Die Verss. wurden im Vakuum, sowie in einer Atmosphäre von H_2 , N_2 , CO, CO_2 und Luft ausgeführt und ergaben die nachstehend verzeichneten Werte für die Oberflächenspannung *T*:

	Vakuum	H_2	N_2	CO	CO_2	Luft
<i>T</i> (bei 15°)	71,3	72,83	73,00	73,00	72,85	73,1

Mit Ausnahme des CO_2 ist in allen Gasen die Zunahme des Wertes von *T* der

Zunahme ihrer D . proportional. Die auffallende Abnahme des Wertes von T im Falle des CO_2 kann durch die Löslichkeit dieses Gases in W . erklärt werden. Die Angaben von STÖCKLE und MEYER (FREUNDLICH, Capillarchemie) über die Werte der Oberflächenspannung des Hg in verschiedenen Gasen zeigen beim CO_2 eine ähnliche Unstimmigkeit und lassen die gleiche Zunahme der T -Werte mit der D . der Gase erkennen. Bei Fl. , bei denen, wie beim Olivenöl, der Sättigungsdruck praktisch $= 0$ ist, scheint bei Abwesenheit aller Gase das zum Abreißen erforderliche Gewicht viel größer zu sein als im gaserfüllten Raum. (Journ. Physical Chem. 24. 716—35. Dez. 1920. London, Phys. Dep. F. C. College Punjab Univ. Lahore and Univ. College.)

BÖTTGER.

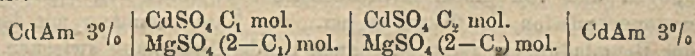
Radu Cernatesco, *Das Daltonsche Gesetz in Anwendung auf konzentrierte Lösungen*. Es wurden die Gefrierpunktserniedrigungen zweier Nichtelektrolyte in demselben Lösungsmittel einzeln und in Mischung bestimmt. Der osmotische Druck des Gemisches ist entweder gleich oder kleiner oder größer oder schließlich für geringe Konz. kleiner, für hohe Konz. größer als die Summe der osmotischen Partialdrucke. Bei ineinander unl. Stoffen ist der Gesamtdruck durchweg größer (als die Summe der Partialdrucke, bei gegenseitig l. Stoffen können alle 4 Fälle eintreten. Die AREGG'sche Formel wird den Tatsachen nur in erster Näherung gerecht. Die Gesamtheit der beobachteten Erscheinungen läßt sich nur mit Hilfe der VAN DER WAALS'schen Theorie erklären. Ausgehend von der durch BOGDAN Ann. scient. Univ. Jassy 10. 77; C. 1916. I. 1006) modifizierten NERNST'schen Formel für den osmotischen Druck in Gemischen wird eine neue Formel aufgestellt, die an Hand des experimentellen Materials verifiziert wird. Für das Verständnis der bei starken Elektrolyten beobachteten Gefrierpunktsanomalien ist die Schlußfolgerung von Wichtigkeit, daß auch in diesen Fällen die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung von der Summe der Partialdepressionen verschieden sein muß. (Ann. scient. Univ. Jassy 10. 259—92. 1920.)

RICHTER.

W. Kraus, *Weitere Untersuchungen über das Bechholdsche Capillärphänomen*. Die Anreicherung des Salzes an der Oberfläche von porösen Körpern, welche mit einer Salzlsg. durchtränkt waren, tritt nur auf, wenn Verdunstung möglich ist. Enthält die Salzlsg. so viel Gelatine, daß die Viscosität wesentlich erhöht ist, so unterbleibt das Phänomen, indem das Salz ziemlich gleichmäßig im ganzen Körper verteilt bleibt. Vermindert man die Viscosität durch Temp.-Erhöhung, so findet wieder Anreicherung an der Oberfläche statt. Vermindert man die Benetzbarkeit durch vorherige Paraffinierung des porösen Körpers, so vermindert sich die Anreicherung an der Oberfläche erheblich. (Kolloid-Ztschr. 28. 161—66. April 1921. [26/12. 1920.] Frankfurt a. M. Inst. f. Kolloidforschung.)

LIESEGANG.

J. C. Brønsted, *Über die Anwendbarkeit der Gasgleichungen auf starke Elektrolyte*. Die Gasgleichungen sind auch für starke Elektrolyte anwendbar, wenn anstatt reines W . konz. Salzlsgg. als Lösungsmittel angewendet werden. Ist nämlich die Konz. eines Salzes S_2 , das als Lösungsmittel dient, so groß, daß die Konzentrationsänderung des gel. Salzes S_1 für die Gesamtkonz. nicht in Betracht kommt, so wirken auf die Ionen von S_1 dieselben elektrostatischen Kräfte, ungeachtet ihrer jeweiligen Konz. Vf. hat seine Annahme an Cd -Elementen, deren EK. er mit der üblichen Methode bei 20° und $39,4^\circ$ gemessen hat, geprüft. Die Kette hatte folgende Zus.:



Die Konz. von CdSO_4 variierte von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{64}$ mol. C_1 verhielt sich zu C_2 wie 1 zu 2. — Die Meßergebnisse stimmten mit denen aus Gleichung $\pi = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$ berechneten gut überein. — Vf. hat vom selben Gesichtspunkt aus die Löslichkeit

der allotropen Modifikationen von Dinitrotetraminkobaltnitrat im großen Überschuß homo- und heteroionischer Lösungsmittel bestimmt. Die Konz. der α - und der β -Modifikationen wurden bei 0 und 20° bestimmt. Auch auf diesem Gebiet lassen sich die Gasgleichungen anwenden. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 5. 1—19. 13/2. 1919. [Dec. 1918.] Kopenhagen, Polytechn. Lehranst. Physik.-chem. Lab.)

E. RONA.

Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co., Ltd., London. (Ausgeführt von N. R. Campbell und J. B. H. Ryde.) *Verschwinden von Gas bei elektrischer Entladung.* Bei Stromdurchgang bei genügend niedrigem Druck wie in den älteren Röntgenröhren scheint jedes Gas, auch die Edelgase, zu verschwinden, wenn dies auch etwa für H_2 und N_2 leichter als für He geschieht. In manchen Fällen ist das Verschwinden allerdings durch die chemische Natur der Gase und der Elektroden bedingt. Doch findet auch eine Adhäsion der Gase rein durch die Entladung an den festen Teilen der Röhre statt. Eine von anderer Seite konstatierte Beziehung zwischen Gasabsorption und Kathodenfall kann nicht allgemein sein, da Gas auch verschwindet, wenn die Entladung von einer glühenden Kathode bei einem Potential weit unterhalb des minimalen Funkenpotentials übergeht. Dabei besitzt gerade dieser Fall die größte technische Bedeutung im Zusammenhang mit der Fabrikation von Lampen und elektrischen Ventilen. Eine Glühkathode wirkt auf die Gase nicht nur durch Änderung der elektrischen Bedingungen, sondern auch durch eine direkte chemische Rk., die vielleicht bei einer k. Metallelektrode ausbleiben würde. Der elektrische und chemische Einfluß läßt sich trennen. Überschreitet die Spannungsdifferenz zwischen den Drahtenden nicht 20 Volt, so kommen lediglich thermische Einflüsse in Betracht. Vff. beschäftigen sich überwiegend mit dem durch elektrische Bedingungen verursachten Verschwinden von Gasen. Die Glühkathode übt dabei keine direkte Wrkg. auf das Gas, sondern verhindert nur den Kathodenfall und gestattet eine Entladung bei kleineren Potentialdifferenzen. Die Bedingungen gleichen dann denen früherer Verss., bei denen die Entladung zwischen k. Elektroden bei hoher Potentialdifferenz überging. Die Lampe enthielt bei den Verss. der Vff. einen geraden W-Faden, der im Vakuum bei 10 Volt einen Strom von 1,4 Amp. hindurchließ. Bei hohem Vakuum ist der Strom in weiten Grenzen von der Temp. und der Thermionenemission des Fadens unabhängig. Der Strom erreicht einen durch die Raumladung bedingten Sättigungswert. Die Glimmentladung erscheint in jedem Stadium der Lampe bei einem ganz bestimmten Potential, eben dem Glühpotential. Die Erscheinungen hängen sehr von kleinen Verunreinigungen in der Gasfüllung ab, besonders bei H_2 , weniger bei CO und N_2 . So zeigt sich kein Unterschied im Glühpotential zwischen atmosphärischem und chemischem N_2 . Besonders auffallend ist der Einfluß von Hg-Dampf. Bei 0,002 mm Hg liegt das Glühpotential bei 32,5 Volt, d. h. erheblich niedriger als bei anderen Gasen von gleichem Druck, wie nach seinem Molekulargewicht zu erwarten. Die Veränderung des Glühpotentials von H_2 durch kleine Beimischungen ist geradezu eine der besten Methoden zum Nachweis dieser Verunreinigungen. Die Glimmerscheinung wird von einer Erhöhung der Ionisation des Gases begleitet; doch erklärt sich nicht die gesamte Erhöhung der Stromstärke auf diese Weise. Der größte Teil davon rührt vielmehr von der Neutralisation der Raumladungen und von einem Elektronenstrom zwischen den Elektroden infolge der Thermionenemission der Kathode her. Der Zusammenhang mit der Neutralisation der Raumladungen zeigt sich auch in der Beziehung zwischen dem Mol.-Gew. des Gases u. seinem Glühpotential bei gegebenem Druck. Das Glühpotential ist nicht wie das Ionisationspotential eine unmittelbare Eigenschaft der Gasatome. Es hängt auch von der Art ihrer Rk. miteinander und mit den Gefäßwänden ab, da es nicht wie das Ionisationspotential vom Drucke unabhängig ist. Man kann

daher nicht sagen, daß das Glühen eine neue Ionisationsform der Einzelatome darstellt. Vff. betrachten die möglichen Einflüsse des Glühpotentials, insbesondere auch des Unterschieds zwischen steigenden und fallenden Glühpotentialen, auch das Verschwinden der Gase, das sich technisch als Selbstreinigung der Lampen darstellt. Begüglich der chemischen Wrkgg. der Entladung wird speziell das Verschwinden von CO untersucht, und zwar bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von P-Dampf. Das Gas verschwand um so schneller, je größer die Stromstärke war, gleichgültig, ob deren Erhöhung durch Steigerung der Spannung oder der Temp. oder der Thermionenemission des Glühfadens erzielt wurde. Die Erhöhung der Spannung fördert das Verschwinden des Gases auch bei konstanter Stromstärke. Doch ergab sich in einzelnen Fällen auch eine Optimalspannung. Die Aufzehrung des Gases dauert so lange, als der Gasdruck noch den Durchgang der Entladung gestattete. Bei 300 Volt hörte die Entladung bei 0,0008 mm auf. Bei Einlassen frischen Gases konnte der Prozeß beliebig lange fortgesetzt werden. Durch Erhitzen der Lampenwände konnte zwar ein Teil, aber nicht das ganze verschwundene Gas wiedergewonnen werden. Wurde die Entladung bei Kühlung der Wände vorgenommen, so kommt schon bei Zimmertemp. ein Teil der Gase wieder zum Vorschein. Dieser Effekt rührt wesentlich vom CO₂ im CO her, obgleich die Existenz von CO₂ neben CO in Ggw. eines so energischen Reduktionsmittels wie W überraschend ist. Zur Erklärung der Erscheinungen nehmen Vff. an, daß die Entladung reversible chemische Rkk. zwischen dem Gas und den übrigen Bestandteilen der Lampe hervorruft. Eine davon besteht in der Abspaltung von C aus CO unter B. von CO₂. Eine andere führt zu C- und O-haltigen festen Verb., etwa von WCO. Infolge der Ggw. positiver und negativer geladener Atome sämtlicher vorhandener Elemente ist anzunehmen, daß sich jede überhaupt existenzfähige Verb. dieser Elemente in gewissem Ausmaß wirklich auch bildet. Einige Einwendungen gegen diese Auffassung erledigen Vff. (Philos. Magazine [6] 40. 585—611. November. [16/4.] 1920. Hammersmith, Untersuchungslab. der General Electric Co.)

BYK.

Günther-Schulze, *Bemerkung zu dem Artikel von M. J. Huizinga*: „Die Gleichrichterwirkung von Krystalldetektoren“. (Vgl. HUIZINGA, Physikal. Ztschr. 21. 91; C. 1920. I. 868). Vf. rügt, daß seine Arbeiten über Ventilwrkg. durch HUIZINGA nicht zitiert worden sind. (Physikal. Ztschr. 22. 125. 15/2. 1921. [18/12. 1920].)

BYK.

P. Vaillant, *Über die Änderungen der Leitfähigkeit des Calciumsulfids mit der Temperatur*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 713; C. 1921. I. 204.) Erhitzt man eine dünne Schicht Calciumsulfid nach vorheriger Belichtung durch die Sonne so nimmt die Leitfähigkeit sehr schnell zu, geht durch ein sehr steiles Maximum, nimmt alsdann ab und wird schließlich praktisch Null. Je schneller die Erhitzung erfolgt, um so steiler ist der Verlauf der Kurve, u. um so höher liegt das Maximum. Die Erscheinung ist eng mit dem Phosphorescenzzustand verknüpft; denn erhitzt man ehe beim Erkalten, die Leitfähigkeit auf Null gesunken ist, abermals, so beobachtet man viel geringere Schwankungen und ein weniger hoch liegendes Maximum. Verss. ergeben nur dann übereinstimmende Resultate, wenn man das Präparat kräftig belichtet und mit dem Erhitzen erst dann beginnt, wenn die Leitfähigkeit nahezu stationär geworden ist. Steigerung der Temp. übt eine zweifache Wrkg. auf die Leitfähigkeit des Calciumsulfids aus: Sie ändert ihren in jedem Augenblick vorhandenen Wert und vergrößert den Umfang ihrer zeitlichen Änderung. Will man die erste Einw. untersuchen, so muß man so schnell erhitzen, daß kein Wärmeverlust eintritt. Eine dazu geeignete Vers.-Anordnung wird beschrieben. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Leitfähigkeit c von der Temp. T darstellt, ließ sich bei den Verss. des Vfs. mit großer Annäherung durch die

Gleichung: $c = 1,17 \cdot e^{0,180 T}$ darstellen. Verfolgt man andererseits die zeitlichen Veränderungen von c bei verschiedenen Temp., so ergibt sich für jede Temp. eine Veränderung von der Form $c = c_0 \cdot e^{-bt}$, wo b , der Koeffizient des Wärmeverlustes, selbst eine und zwar lineare Funktion der Temp. ist.

Die Gesamtheit der Verss. läßt sich durch die Formel $c = c_0 \cdot e^{\beta(T-T_0)} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)$ wiedergeben, in der c_0 , t_0 , T_0 und β Konstanten sind, und die bei den Verss. des Vfs. die Werte bzw. 8,33, 100, 15,1 und 0,130 hatten. Es ist jedoch zu bemerken, daß die berechneten Werte mit den beobachteten nur dann übereinstimmen, wenn die sämtlichen Messungen so schnell ausgeführt werden, daß der gesamte Wärmeverlust gering bleibt. Die Leitfähigkeit des Calciumsulfids muß, wenn es nach Beendigung des Verss. seine ursprüngliche Temp. wieder angenommen hat, von derselben Größenordnung sein wie zum Beginn. (C. r. d. Acad. des sciences 171. 1980—83. 27/12. 1920.)

BÖTTGER.

G. Hoffmann, *Der Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken*. Der Stromübergang zwischen zwei auf sehr kleinen Abstand genäherten, im Vakuum befindlichen, hochglänzend polierten konvexen Flächen von gleichen oder verschiedenen metallischen Leitern wird untersucht. Bei Erreichung einer bestimmten, für das untersuchte Metall charakteristischen Feldstärke — kritischen Spannung —, die nach Millionen Volt pro Zentimeter zählt, setzt ein Strom ein, der mit wachsender Feldstärke rapid ansteigt. Der Austritt negativer Elektrizität ist bevorzugt. Da mit dem Elektrizitätsübergang eine Auflockerung der Metallschichten verbunden ist, so muß mit schwächsten Strömen gearbeitet werden, die von einem hochempfindlichen Vakuumelektrometer angezeigt werden. Es gelangten Ströme von 200 Elektronen/Sek. zur Beobachtung. Bei verschiedenen Leitern, z. B. Platin-Zink und Platin-Bleiglanz, tritt Gleichrichterwrkg. auf. (Ztschr. f. Physik 4. 363—82; ausf. Ref. Physik. Ber. 2. 624. Ref. HOFFMANN.)

PFLÜCKE.

Carl Benedicks, *Wurden thermoelektrische Erscheinungen schon vor Seebeck beobachtet?* In der Literatur werden RITTER (1798) und SCHWEIGGER (1810) als die ersten Forscher genannt, die thermoelektrische Erscheinungen beobachtet haben. Um festzustellen, in welchem Maße dies zutrifft, hat Vf. die Verss. von RITTER wiederholt u. gefunden, daß bei einem frischen Froschmuskelpreparat keine Erregung unter 25 Millivolt zu erkennen ist; die Thermokräfte erster Art betragen aber nicht mehr als 0,15 Millivolt, der zweiten nicht mehr als 9 Millivolt, so daß es sich bei RITTER lediglich um Temperaturveränderlichkeit der elektrischen Potentiale gehandelt haben konnte. — SCHWEIGGER hat wahrscheinlich auch nur eine Temperaturveränderung der Spannungsdifferenz zwischen Cu und HCl beobachtet, so daß die Beobachtungen beider Forscher nicht dem Gebiete der Thermoelektrizität gelten, sondern dem der Elektrolyte. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 5. 1—9. 1919. [Dez. 1918.] Stockholm, Physik. Inst. d. Univ.)

E. RONA.

Fritz Weigert und **Hans Pohle**, *Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften disperser Systeme. II. Die Bedeutung der mikroskopischen Phase*. (Vgl. F. WEIGERT. Kolloid-Ztschr. 28. 115; C. 1921. III. 11.) Die Umwandlungen, welche farbige Belichtung in Photohaloidgelatine hervorrufen, betreffen einerseits nicht ultramikroskopisch wahrnehmbare Teilchen, andererseits nicht molekulardispers. Deshalb wird angenommen, daß es sich um Veränderungen von Amikronen handelt. Da nach O. WIENER eine wahre Doppelbrechung in Systemen, welche eine große Anzahl gleichgerichteter Einzelteilchen enthalten, nur dann zu erwarten ist, wenn ihre Dimensionen und ihr Abstand kleiner als die Lichtwellen sind, so muß auch der Dichroismus der Photochloride an Amikronen gebunden sein, deren Abstände kleiner als die Lichtwellen sind. (Kolloid-Ztschr. 28. 153—61. April. [6/1.] Leipzig.)

LIESEGANG.

E. Häger, *Über das Lumineszenzlicht der Durchleuchtungsschirme und ein hierauf eingestelltes Lichtfilter, das sich besonders für die Beleuchtungseinrichtung des Röntgenzimmers eignet.* Eine spektroskopische Unters. des Lumineszenzlichtes der aus Willenit bestehenden Durchleuchtungsschirme ergibt ein kontinuierliches Spektrum, von 660 bis 480 $\mu\mu$ reichend. Aus physiologischen Gründen (Herabsetzung der Adaptionzeit des Auges) ist es am günstigsten, das Röntgenzimmer mit solchem Licht zu erleuchten, das die Wellenlängen zwischen 660 und 480 $\mu\mu$ nicht enthält. Dies gelingt durch Verwendung eines besonders konstruierten Lifa-Farbfilters, das nur das äußerste Rot u. Blauviolett hindurchläßt. (Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 27. 634—42.) GLOCKER.*

W. H. Bair, *Die Spektren einiger Gase in Vakuumröhren.* Mit einem Glas- u. einem Quarzspektrographen werden die Spektren von NH_3 , NO , NO_2 , CO_2 , H_2S u. SO_2 beobachtet. Dabei wird auf die Änderung der Spektren geachtet, die sich ergibt, wenn das Geißlerrohr einmal gefüllt wird, oder wenn das Gas durch langsame Strömung dauernd erneuert wird. Einige Banden, wie die gelbgrüne des NH_3 , verschwinden, sobald der Gasstrom abgestellt wird, andere, wie die zweite Gruppe des N im Spektrum von NO_2 , treten dann erst stärker hervor. Bei CO_2 tritt beim Abstellen des Gasstromes eine kontinuierliche Strahlung auf, die dem H_2 zugeschrieben wird. Die im Sichtbaren liegende Bande von NH_3 wird als doppelt erkannt, die DESLANDRESsche Bande des CO_2 bei 2215 ist gut erkennbar, bei SO_2 wird eine große Zahl neuer Banden gefunden. (Astrophysical Journ. 52. 301—16.) F. STUMPF.*

R. Seeliger, *Zur Theorie der Intensitätsverteilung in Linienspektren.* Vf. erhebt Prioritätsansprüche an der Auffassung, die für die Anregung eines Atoms zum Leuchten mehrere aufeinanderfolgende Stöße verantwortlich macht. Er schreibt die Intensitätsverteilung in Linienspektren drei Vorgängen zu, der Anregung, der Wiedervereinigung und der stufenweisen Energieansammlung, und diskutiert die Wirkungsweise der drei Faktoren. Endlich wird eine Bemerkung über die Zahl der axiomatischen Voraussetzungen der BOHRschen Theorie angeschlossen. (Ztschr. f. Physik 4. 424—32.) P. P. KOCH.*

Arthur S. King, *Versuche über den wahrscheinlichen Einfluß der Potentialdifferenz auf die Strahlung des Röhrenwiderstandsofens.* Um einen Einwand von HEMSALECH (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1092; C. 1920. I. 849) zu entkräften, der für die Entstehung der Spektren im Graphitrohrföfen die durch den Heizstrom hervorgerufene geringe Potentialdifferenz von 1—2 Volt pro cm verantwortlich macht, untersucht Vf. die Entstehung der Spektren nochmals eingehend. (Astrophysical Journ. 52. 187—97; ausf. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 640—41. Ref. STUMPF.) PFLÜCKE.

Arthur S. King, *Eine Untersuchung der anomalen Dispersion der Metaldämpfe mittels elektrischen Ofens.* Mit dem elektrischen Graphitrohrföfen gelingt es, an einer großen Zahl von Metalllinien anomale Dispersion nachzuweisen. Es werden an Hand von Abbildungen die Resultate der Beobachtungen an Titan-, Calcium-, Chrom-, Natrium-, Eisenlinien und der Cyanbande $\lambda = 3883$ mitgeteilt. Die anomale Dispersion ist stets um so größer, je stärker die Absorptionslinie ist. Die von JULIUS theoretisch gefolgerte Abstoßung zweier eng benachbarter Absorptionslinien wird dadurch untersucht, daß zwei Elemente, die zwei fast koinzidierende Linien besitzen, miteinander gemischt werden. In dem Gemisch haben jedoch beide Linien innerhalb der Meßgenauigkeit (0,001 Å) dieselben Wellenlängen wie bei reinen Elementen. (Astrophysical Journ. 45. 254—68; ausf. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 638—39. Ref. STUMPF.) PFLÜCKE.

C. W. Hewlett, *Die Absorptions- und Zerstreungskoeffizienten für homogene X-Strahlen in einigen Elementen mit niedrigem Atomgewicht.* Die totalen Massen-

absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen von 0,10—1,05 Å.-E. (Coolidgerohr u. Steinsalzspektrometer) in W., Al, Kohle, O, N, Li und Fe sind (bis auf einige nicht beschriebene Ausnahmen) proportional der dritten Potenz der Wellenlänge. Die Zerstreuungskoeffizienten sind sämtlich kleiner als aus einem Elektronendurchmesser von 10^{-13} cm berechnet. (Physical Review 17. 267.) GERLACH.*

E. F. George, *Die Lichtabsorption durch Gemische von anorganischen Salzen*. Bei Salzmischungen scheint der Einfluß von Chloriden auf die Absorption größer zu sein als der von Nitraten und Sulfaten, ebenso ist der Temp.-Einfluß bei ersteren größer. Für das Verhältnis der Absorption des Gemisches zur Summe der Absorptionen der Bestandteile ist ein Minimum zwischen 510 und 610 $\mu\mu$ festgestellt worden, und die starke Veränderung der Absorption bei Vorhandensein von magnetischen Elementen in der Lsg. scheint auf eine Änderung der Frequenz durch magnetische Kräfte zu deuten. Ferner wird angegeben, daß Salze, die wenig zur Hydratbildung neigen, meist die Absorption stärker beeinflussen als solche, die leicht Hydrate bilden. (Physical Review [2] 17. 435—36.) H. R. SCHULZ.*

F. Otto H. Binder, *Konstitution und Verbrennungswärme*. Vf. hat die *Verbrennungswärme* verschiedener Verbb. unter Berücksichtigung der Konst. berechnet und Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten (vgl. Chem.-Ztg. 45. 141; C. 1921. IV. 152). Beim Äthylen, Acetylen und Allylen ergeben sich Anomalien. Die Verbrennungswärme ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Ermittlung der Konst. (Chem.-Ztg. 45. 477—78. 19/5.) JUNG.

Max Jakob, *Die Inversionskurve des differentiaten Thomson-Jouleeffektes der Gase*. (Vgl. SCHAMES, Ann. d. Physik [4] 57. 321; C. 1919. I. 333.) Vf. berechnet Inversionspunkte von \bar{A} ., CO_2 , Äthylen, O_2 , Luft, N_2 , H_2 aus den vorliegenden Beobachtungswerten. Die Einführung reduzierter Zustandsgrößen führt zu einer für alle Gase übereinstimmenden Inversionskurve. Nur der H_2 fügt sich nicht, wobei allerdings die Unsicherheit der kritischen Daten noch eine Rolle spielt. Die Inversionskurve schneidet die Idealkurve nach SCHAMES, d. h. die Isotherme des idealen Gases in reduzierter Form, wie es sein soll, in ihrem Maximum. Die Inversionskurve hat ein ausgesprochenes Druckmaximum. Der Inversionsdruck der Luft berechnet sich nach der Formel:

$$p = 899,7 - 1,167 \cdot T - 1102 \cdot \frac{10^4}{T^2}.$$

(Physikal. Ztschr. 22. 65—69. 1/2. 1921. [18/11. 1920.] Charlottenburg, Physikal.-techn. Reichsanstalt.) BYK.

Richard v. Dallwitz-Wegner, *Über ein mechanisches Modell zur Darstellung gasmechanischer Zustandsänderungen und der Entropie*. In einem horizontal ausgerichteten Arm, der um eine Welle in der horizontalen Ebene rotiert, befindet sich eine Rinne, in der eine M. in radialer Richtung reibungslos rotieren kann. Die M. wird gegen die Zentrifugalkraft durch ein Gewicht festgehalten. Die rotierende Bewegung der M. leistet dieselben Dienste wie fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle in der Gastheorie. Es werden mit Hilfe des Modells betrachtet: die isostere, adiabatische, isotherme, polytrope und nicht umkehrbare Zustandsänderung. An dem Modell läßt sich die Entropie mechanisch deuten. (Physikal. Ztschr. 22. 103—9. 15/2. 1921. [22/11. 1920].) BYK.

W. Herz, *Berechnungen der spezifischen Wärmen von Gasen*. Aus vom Vf. für nicht assoziierte Fl. abgeleiteten Beziehungen folgt, daß die Differenz der spez. Wärmen eines Gases:

$$c_p - c_v = \frac{0,000\ 087}{d_k \cdot v_k} \quad \text{und auch} = 0,0935 \frac{L}{T},$$

ist, wenn d_k die kritische D., v_k das kritische Volumen und L die Verdampfungswärme beim Kp. T , bezeichnen. Ferner ergibt sich aus der abgeleiteten Beziehung

(Ztschr. f. Elektrochem. 25. 323; C. 1919. III. 946) $L = \frac{p_k \cdot T_k}{T_k \cdot d_k}$, in der T_k die kritische Temp., p_k den kritischen Druck bezeichnet, daß $c_p - c_v = 0,0935 \frac{p_k}{T_k \cdot d_k}$ ist. Die Brauchbarkeit der Formeln wird an einer Anzahl von Gasen, für welche experimentelle Daten vorliegen, dargetan. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 125. März 1921. [11/9. 1920.] Breslau, Univ.)

BÖTTGER.

J. H. Shazby, *Über Dampfdrucke und die Dampfisothermen*. Ist Π_1 der innere Druck in der fl., Π_2 derjenige in der gasförmigen Phase eines Stoffes, sind ferner v_1 und v_2 die spez. Volumina von Fl., bzw. Dampf, und ist endlich b das Kovolumen, so gilt die Beziehung $\Pi_1(v_1 - b) = RT = \Pi_2(v_2 - b)$. Ferner ist, wie aus Betrachtungen über den Übergang der Masseneinheit eines Stoffes aus dem fl. in den gasförmigen Zustand hergeleitet wird, $\Pi_2 = \Pi_1 \frac{d_1^2}{d_2^2}$, wo d_1 und d_2 die DD. von Fl. und Dampf sind. Die beiden Gleichungen führen zu den Beziehungen: $b/v_1 = d_1/d_1 + d_2$ und $b/v_2 = d_2/d_1 + d_2$; d. h. der freie Raum einer Fl. ist bei jeder Temp. pro Volumeinheit gleich dem von Substanz erfüllten Raum in der Volumeinheit und umgekehrt. Mittels dieser Beziehung kann man der Zustandsgleichung von DIETERICI die Form $p = RT(d_1 + d_2) \left(\frac{d_2}{d_1} \right) \frac{d_1 + d_2}{d_1 - d_2}$ geben, welche den Sättigungsdruck p des Dampfes einer Fl. als Funktion der Temp. und der DD. von Fl. und Dampf angibt. Die von DIETERICI aufgestellte Zustandsgleichung nimmt dann die Form an:

$$p \left(v - \frac{1}{d_1 + d_2} \right) = RT \left(\frac{d_2}{d_1} \right) \frac{d_1 + d_2}{(d_1 - d_2)v}.$$

Die für *Wasser* und *Isopentan* mittels dieser Gleichung berechneten Werte stimmen mit den berechneten gut überein. Die Summe $d_1 + d_2$ bezeichnet der Vf. als Kohäsionsdichte und betrachtet sie als Maß für die Stärke der Kohäsionskräfte. Ihre Werte sind der Kohäsionskonstanten A , d. h. dem Quotienten aus der von der Masseneinheit gegen die Kohäsionskräfte geleisteten Arbeit A_1 , bzw. A_2 , dividiert durch die Dichte d_1 , bzw. d_2 nahezu proportional, so daß das Prod. Ab nahezu konstant ist.

Die für den Sättigungsdruck p abgeleitete Gleichung, sowie die DIETERICISCHE Zustandsgleichung werden weiter durch Einführung anderer Konstanten modifiziert, wobei sie eine einfachere Form annehmen. Sie drücken die experimentell beobachteten Tatsachen für alle Temp. u. Drucke mit großer Genauigkeit aus. Auch für die Berechnung der kritischen Dichte wird eine Formel entwickelt. (Philos. Magazine [6] 41. 441—53. März. Cardiff, VIRIAWEN JONES Research Lab. University College.)

BÖTTGER.

Antonio de Gregorio Rocasolano, *Veränderungen der katalytischen Kraft in kolloidalen Systemen*. Die katalytische Kraft eines neu gebildeten kolloidalen Systems fällt nicht vom Entstehungsmoment an langsam ab, sondern wächst erst, erreicht ein Maximum und fällt dann erst ab. Es wurde die Zers. von H_2O_2 unter der Einw. von Pt- und Pd-Elektrosolen verfolgt unter Verwendung des gleichen Katalysators bei verschiedenem Alter. Eine Verfolgung der Einw. von *Invertase* auf *Saccharose* ergab ein analoges Resultat. Es wird tabellarisches und graphisches Zahlenmaterial gegeben. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. 19. [2] 114—24. Febr.) A. MEYER.

Antonio Madinaveitia und **Fernando Diaz Aguirreche**, *Katalytische Wirkung und Micellargröße*. Die katalytische Wrkg. von Metallhydrosolen auf H_2O_2 hängt von der Teilchengröße ab. Es wurden *Goldsole* nach ZSIGMONDI und nach CASTORO benutzt. Die katalytische Kraft des roten Sols ist viel geringer, als die des blauen

oder violetten, das man erhält, wenn man zum roten Sol ein Koagulationsmittel (CaCl_2) fügt. Die Zerfallskonstante K des H_2O_2 erreicht beim Violett ein Maximum, um dann, wenn das Au ausflockt, rapide abzufallen. In den ersten Augenblicken ist K stets größer, als später, wahrscheinlich, weil das vorher gekochte Sol O frei ist, und zunächst die Teilchen sich mit O beladen. Wenn das Sol vorher mit O gesättigt wird, tritt entsprechend die Anfangerscheinung nicht auf. Mit Pb-Sol wurden analoge Resultate erhalten. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. 19. [2] 124—35. Febr. Madrid, Lab. de Química Biolog. de la Junta para Ampliación de Estudios.)

A. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

Van L. Bohnson, *Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Kaliumjodid in Lösungsmittelgemischen*. Vf. untersuchte die katalytische Zers. des H_2O_2 durch KJ in verschiedenen wss. Lsgg. von Methyl-, Äthyl-, n. Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, sowie von Glycerin und von Pyridin. Die Lösungsmittel erfahren dabei keine Oxydation, andererseits wird das H_2O_2 vollständig zers. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit in den reinen Lösungsmitteln kann durch die folgenden Konstanten ausgedrückt werden: Methylalkohol 23, A. 45, n. Propylalkohol 164, Isobutylalkohol > 397 , Amylalkohol > 537 , Glycerin 376, Pyridin 7, W. 128,7, Gelatineslg. von deutlicher Zähigkeit 94,3. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sonach keinerlei Beziehung zur DE., zur Viscosität, noch zur Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels erkennen. Die Kurven für die Reaktionsgeschwindigkeiten in wss. Lsgg. zeigen in einzelnen Fällen Minima, die aber zu den Minimis der Fluiditätskurven nicht in Beziehung stehen, wie überhaupt keinerlei Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und irgend einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittelgemisches nachweisbar war. Die von dem Lösungsmittel anscheinend ausgeübte spezifische Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist vermutlich die Resultante einer Anzahl anderer Wrkgg., die von der Assoziation des Lösungsmittels, seiner Viscosität und Oberflächenspannung, der Dissoziation des Katalysators und einer etwaigen Rk. zwischen dem Lösungsmittel und den gel. Stoffen herrühren. (Journ. Physical Chem. 24. 677—700. Dez. [Juli] 1920. Madison, Univ. of Wisconsin.)

BÖTTGER.

Erich Tiede und **Arthur Schleede**, *Die Frage der kathodischen Reduktion gelösten elementaren Stickstoffs*. Vff. haben die Verss., auf Grund deren DAVY (Phil. Trans. 1807. 1) die Reduzierbarkeit des im W. gel. atmosphärischen N, durch den kathodisch entwickelten H_2 , behauptet hat, die Lord RAYLEIGH (Journ. Chem. Soc. London 71. 181; C. 97. I. 536) in Abrede stellte, in mannigfach abgeänderter Weise und mit verschiedenen Elektrolyten wiederholt, aber nur bei Anwendung einer Tonzelle als Diaphragma mit NESSLERSchem Reagens in unregelmäßiger Weise eine Gelbfärbung der Elektrolyten beobachten können, die offenbar von geringen in den Tonzellen enthaltenen Mengen von NH_4 -Salzen herrührte. Auch mit der Versuchsanordnung von F. FISCHER u. PRIESZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 703; C. 1913. I. 1324) konnte unter Anwendung von Bombenstickstoff unter Drucken bis 150 Atm. kein NH_3 erhalten werden, wenn die Anwendung eines Tondiaphragmas vermieden wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 112—14. März 1921. [11/8. 1920.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BÖTTGER.

Joel H. Hildebrand und **Theo. F. Buehrer**, *Löslichkeit. V. Kritische Lösungstemperaturen des weißen Phosphors in verschiedenen Flüssigkeiten*. (Vgl. IV. Mitt.: HILDEBRAND u. JENKO, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2180; C. 1921. I. 1019.) Nach der HILDEBRANDSchen Löslichkeitstheorie drückt das RAOULTsche Gesetz das Maximum der Löslichkeit aus, das im Falle der Lsgg. von relativ nicht polaren Substanzen zu erwarten ist, falls keine molekularen Veränderungen in Frage kommen. Dies Lös-

lichkeitsmaximum tritt dann auf, wenn die Substanzen in fl. Zustände gleichen inneren Druck haben, während Differenzen im inneren Druck Veranlassung zu annähernd proportionalen Löslichkeitsabnahmen geben. Bei nicht polaren Fl., deren innerer Druck hinreichend ungleich ist, um zwei fl. Phasen zu bilden, kann die kritische Mischungstemp. für die beiden Schichten als Maß für die gegenseitige Löslichkeit angesehen werden. Wenn eine Fl. zwei Schichten mit verschiedenen anderen bildet, können die kritischen Mischungstemp. dazu dienen, die Abweichungen vom *RAOULT*schen Gesetz oder das Lösungsvermögen der ersten Fl. in den verschiedenen anderen miteinander zu vergleichen. Vf. haben die kritischen Mischungstemp. von fl. *Phosphor* mit verschiedenen Fl. ermittelt und folgende Werte gefunden: *Decan* >300 , *Chlorbenzol* 264, *Naphthalin* 202, *Phenanthren* 200, *p-Dibrombenzol* 163, *Schwefelkohlenstoff* $-6,5$. Die Zahlen stehen im Einklang mit gewissen aus der Theorie vor auszuschenden Einzelheiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2213–18. Nov. [7/9.] 1920. Princeton, N. J. Univ. of Calif. Chem. Lab.) BG.

Julius Gmachl-Pammer, *Notizen über das Erweichen des Kohlenstoffs*. Der von *PLOTNIKOW* (Physikal. Ztschr. 1918. 520; C. 1919. I. 25) angegebene Vorlesungsverf. des Erweichens eines Kohlenstoffstäbchens von 12 cm Glühlänge und 6 mm Dicke beim Durchleiten eines Stroms von 140 Ampère u. 60 Volt Spannung wurde dahin nachgeprüft, wie weit Verunreinigungen des Kohlenstoffs einen Einfluß auf das Erweichen ausüben, und ob im Erweichungsvorgang ein nennenswerter Unterschied zwischen Graphit u. gewöhnlicher Kohle nachweisbar ist. Die Vers. ergaben, daß unreine Kohlestäbe biegsamer sind, als reine; der Einfluß ist jedoch nicht bedeutend. Stäbchen aus Lichtbogenkohle zeigten bei einer Erhitzungsdauer von 2 Minuten 38 Sekunden auf eine Temp. von rund 1650° eine Durchbiegung von 30–50 mm. Graphit erweichte erst bei 2400–2500° und ergab nur eine Durchbiegung von 10–15 mm. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen erweichte Lichtbogenkohle, die länger geglüht worden war, entsprechend dem dadurch herbeigeführten Übergang in Graphit weit schwieriger wie Kohle, die einen solchen Prozeß nicht durchgemacht hat. Die Graphitbildung konnte nach dem in der Technik allgemein üblichen Verf. durch vorherige Verunreinigung des Kohlestäbchens mit Aluminiumlg. beschleunigt werden. Die Erklärung des *PLOTNIKOW*schen Phänomens wird in dem durch Verunreinigung der Lichtbogenkohle herabgesetzten Erweichungspunkt und in der außerordentlich feinen Verteilung des amorphen Kohlenstoffs gegenüber dem in deutlichen Krystallen auftretenden Graphit gesucht. Über Einzelheiten der Versuchsanordnung vgl. das Original. (Monatshefte f. Chemie 41. 467–76. 9/12. [8/7.] 1920. Graz, Techn. Hochsch.) FÖRSTER.

Rudolf Wietzel, *Die Stabilitätsverhältnisse der Glas- und Krystallphase des Siliciumdioxids*. Vf. zeichnet zunächst auf Grund der neueren Arbeiten über die Stabilitätsverhältnisse der *SiO₂*-Modifikationen ein Zustandsdiagramm. Stabile Umwandlungspunkte sind β -Quarz \rightleftharpoons α -Quarz bei 575°, α -Quarz \rightleftharpoons α -Tridymit bei 870°, α -Tridymit \rightleftharpoons α -Christobalit bei 1470°; instabile Umwandlungspunkte γ -Tridymit \rightleftharpoons β -Tridymit bei 117°, β -Tridymit \rightleftharpoons α -Tridymit bei 163°, β -Christobalit \rightleftharpoons α -Christobalit bei 190–280° (variabel), α -Quarz \rightleftharpoons α -Christobalit bei 1200°; instabiler F. α -Quarz bei 1600°, α -Tridymit bei 1670°; stabiler F. α -Christobalit bei 1700°.

Vf. bestimmte die *Krystallisationswärme* bei Zimmertemp. als Differenz der Auflösungswärme von Quarzglas und Krystallen in HF: *Bergkrystall* (D. 2,65) 2,33, *Christobalit* (D. 2,32) 0,60. — *Mittlere spezifische Wärme* bis herauf zum F.: *Quarzglas* bei 100° 0,1850, 1000° 0,2584, 1700° 0,281; *Christobalit* bei 100° 0,1896, 1000° 0,2656 (zuvor auf 1600° erhitzt), bezw. 2640 (zuvor auf 1100° erhitzt), 1700° 0,277; *Bergkrystall* bei 100° 0,1860, 1000° 0,2630, 1700° 0,272 (extrapoliert); *Chalcedon* bei 100° 0,1965, 1600° 0,2633. Die Regel von *VAN'T HOFF*, wonach die bei höheren

Temp. beständige Modifikation die größere spez. Wärme hat, trifft nicht durchweg zu; Quarzglas weist in einem großen Temp.-Gebiet eine niedere Wärme als Quarz und Christobalit auf, unterhalb 575° auch Christobalit eine kleinere als Quarz. Der Quarz zeigt bei 575°, ebenso wie Christobalit bei ca. 250° (nur in schwächerem Maße) Variationen im Umwandlungspunkt und in der Umwandlungswärme. Diese sind auf verschiedene Korngröße zurückzuführen. Das bisherige Kennzeichen für den Umwandlungspunkt des Quarzes bei 575°, eine meßbare Wärmetönung, ist durch das Auftreten eines Maximums zu ersetzen. *Chalcedon*, welcher bei 575° ein ausgesprochenes Maximum zeigt, stellt keine besondere SiO₂-Modifikation dar, sondern Quarz von mikrokristalliner Struktur. — *Schmelzpunkt von Christobalit*, mkr. nach der Abschreckmethode bestimmt, 1696° (*Schmelzwärme* 17 cal/g oder 1030 cal/Mol.); *von Quarz* (geschätzt) 1600–1670° (*Schmelzwärme* 53 cal/g oder 3200 cal/Mol.).

Weiter untersuchte Vf. nach dem NERNSTschen Wärmesatz die Systeme Quarzglas-Christobalit, Quarzglas-Quarzkristall, Christobalit-Quarzkristall. Das berechnete A-U-Diagramm für Christobalit-Quarz steht mit der Beobachtung im Einklang. Auch die Tatsache, daß feinkörnige und verzwilligte Substanzen einen tieferen Umwandlungspunkt haben, ließ sich aus dem Theorem folgern. In den Systemen mit einer Glasphase stieß die Aufstellung eines Diagramms auf Schwierigkeiten, die sich dadurch erklären, daß anscheinend alle *amorphe glase Substanzen* selbst bei den tiefsten gemessenen Temp. noch weit vom DEBYschen T³-Gebiet entfernt sind. Aus dem Theorem wurde daher umgekehrt der mutmaßliche Abfall der spezifischen Wärmen zum Nullpunkt gefolgert. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 116. 71–95. 13/4. [7/1.] Berlin, Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Alfred Stock, *Aus der anorganisch-chemischen Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie*. Überblick über die Ergebnisse der *Silicium- und Borchemie* und Ausführungen über die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu Bor, Silicium und Stickstoff. (*Naturwissenschaften* 9. 342–43. 6/5. Berlin-Dahlem.) RICHTER.

Alfred Stock, *Bor- und Siliciumchemie. Die experimentelle Erforschung leichtflüchtiger Stoffe*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der Sondersitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 9. April 1921. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54. Abt. A. 142–58. 11/6. [11/4.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.) PFLÜCKE.

Duncan A. Mac Innes, *Wasserstoffüberspannung. Eine Erwiderung gegen Edgar Newbery*. (Vgl. *Journ. Americ. Chem. Soc.* 42. 2007; C. 1921. I. 719.) Ein Teil der Widersprüche zwischen NEWBERY und dem Vf. ist auf Abweichungen in der Definition des Wortes *Überspannung* zurückzuführen. Vf. versteht darunter die Potentialdifferenz zwischen einer reversiblen Wasserstoffelektrode und einer in derselben Lsg. befindlichen Elektrode, an der H₂ aus H-Ionen gebildet wird. Die „elektromotorische Rückkraft“ ist das mittels einer Kommutatoranordnung erhaltene Potential. Die Differenz zwischen Überspannung und Rückkraft ist NEWBERYs „Überführungswiderstand“; diese Größe ist ein Potential und nicht ein Widerstand. Alle Überspannungserscheinungen, auch die von NEWBERY beobachteten, können durch die von MAC INNES u. ADLER aufgestellte Theorie erklärt werden, nach der die Wasserstoffüberspannung in erster Linie auf eine Schicht übersättigten, gel. Wasserstoffs in dem eine Elektrode umgebenden Elektrolyten zurückzuführen ist. Sie ist ein Konzentrationseffekt und infolgedessen abhängig von der Stromdichte. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 42. 2233–38. Nov. [11/10.] 1920. Cambridge, Mass.) BÄ.

Bernhard Neumann und **Ernst Karwat**, *Die Kaustizierung des Natriumsulfats*. Aus der Gleichung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4$ folgt als Wert der Reaktionsisotherme $K = \frac{L p_1}{L p_2} = \frac{4 L m_1 \alpha^2}{L m_2 \beta^2}$, in der $L p_1$ u. $L p_2$ das

Löslichkeitsprod., bzw. vom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. CaSO_4 , Lm_1 u. Lm_2 die molekularen Löslichkeiten derselben beiden Stoffe, α und β ihren Dissoziationsgrad bezeichnen. Aus den vorliegenden Daten berechnet sich $K_{18} = 0,388$. Die theoretische Kurve der Ausbeuten an NaOH läßt erkennen, daß diese erst bei starken Verdünnungen einen erheblichen Betrag annehmen werden. Auf Grund der VAN'T HOFF'schen Gleichung der Reaktionsisochore wird die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temp. festgestellt. Die Rechnung ergibt $K_{40} = 0,3179$. Sonach ist $K_{40} < K_{18}$, d. h. mit steigender Temp. fällt die Konz. der OH^- -Ionen, die Ausbeuten werden somit geringer.

Bei den Verss., deren Einzelheiten eine auszugsweise Wiedergabe nicht gestatten, wurde das Gleichgewicht bei mehreren Temp. (15, 40, 70 und 100°) von zwei Seiten her durch Schütteln der Stoffe in eisernen Gefäßen erreicht und sein Eintritt durch Ermitteln des Gehalts an Hydroxyl und Sulfat festgestellt. Die durch die Verss. gefundene Konstante stimmt mit der theoretisch gefundenen nahezu überein. Die vorhandenen Abweichungen finden ihre Erklärung in Dissoziationsverhältnissen; eine Doppelsalzbildung, wie beim K , wo sich Syngelnit, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ bildet, findet nicht statt. Die Ausbeuten sinken, wie es die Theorie vorhersehen läßt, mit der Konz. der Ausgangslsg. und der Temp. Bei gewöhnlicher Temp. beträgt die größte Umsetzung höchstens 60%, bei 100° nur 27%; die dabei entstehenden Natronlaugen sind sehr verd. (2,7—7 g pro l); bei konz. Ausgangslsgg. sinkt die Umsetzung bis auf 10%. Beim Eindampfen der verd. Laugen tritt eine rückläufige Umsetzung ein. Die Möglichkeit, das Verf. technisch zu verwenden, ist sehr gering. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 114—24. März 1921. [Juli 1920.] Breslau, Inst. f. chem. Technologie d. Techn. Hochsch.)

BÖTTGER.

Chr. Füchtbauer und H. Bartels, *Gesetzmäßigkeit bei der Absorption von Caesiumlinien, samt Beispiel für die Bestimmung von Dampfdrucken durch Absorptionsmessungen*. Das von FÜCHTBAUER und HOFMANN (Ann. der Physik 43. 96; C. 1914. I. 328) vermutete Seriengesetz, dem zufolge für entsprechende Dubletts aller Alkalihauptserien die Intensitäten der langwelligen und der kurzwelligen Linie im nämlichen Verhältnis (1:m für das Paar 1,5 S — m P in PASCHENScher Bezeichnung) stehen, wird für das Caesiumpaar 3617 Å.-E. und 3612 Å.-E. nachgeprüft und bestätigt gefunden. Die dazu erforderlichen Messungen gestatten gleichzeitig aus der Absorption des Caesiumdampfes auf dessen Dampfdruckverhältnisse zu schließen. (Ztschr. f. Physik 4. 337—42.) P. P. KOCH.*

Arthur S. King, *Die Veränderung der Spektren von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium im elektrischen Ofen mit der Temperatur*. Die Spektren der genannten Stoffe wurden mit dem Graphitrohrföfen im Vakuum erzeugt bei drei Temp.: 1650°, 2000°, 2350°. Sie wurden mit einem Konkavgitter von 4,5 m Brennweite in zweiter Ordnung (1 mm = 1,8 Å) aufgenommen. Bei der höchsten Temp. treten gegenüber der mittleren keine neuen Linien auf, meist werden schon vorhandene verbreitert, auch zahlreiche Umkehrungen werden beobachtet. Durch Ausgleich von Emission und Absorption erscheint bei der höchsten Temp. eine Art kontinuierliches Spektrum, in welchem die feineren Linien verschwinden, und diejenigen, die gewöhnlich Umkehrung zeigen, mehrere Ångström breit erscheinen. Daher erhält man die brauchbarsten Platten bei den zwei tieferen Temp., bei welchen die Spektren durchweg aus Emissionslinien bestehen. Die Spektren des Ofens werden mit den im Bogen bei Atmosphärendruck erhaltenen verglichen. Viele Linien sind im letzteren verwaschen, während der Ofen sie völlig scharf, oft in mehrere Komponenten getrennt gibt. Die Linien werden klassifiziert nach der Temp.-Abhängigkeit ihres Auftretens. Die erhaltenen Spektren des Ca, Sr, Ba u Mg werden mit den Messungen am Bogen von EXNER-HASCHER u. a. eingehend

verglichen. (Astrophysical Journ. 48. 13—34; ausf. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 642—43. Ref. STUMPF.) PFLÜCKE.

R. A. Sawyer, *Das Vakuum-Funkenspektrum des Zinks im äußersten Ultraviolett*. Die Verss., im äußersten Ultraviolett weiter zu kommen, werden mit einem von MILLIKAN konstruierten App. erfolgreich fortgesetzt. Die von LYMAN erreichte Grenze von 510 A wird auf 316 A vorgeschoben. Als Lichtquelle für diese ganz hohen Frequenzen diente ein stark kondensierter Funken zwischen Zinkspitzen, die nur 1 mm oder weniger voneinander abstehen, im höchsten Vakuum. Das Konkavgitter hatte 83 cm Radius und 400 Linien pro 1 mm, ein anderes 1100 Linien pro 1 mm. Der ganze Spektrograph war in ein Messingrohr von 1 m Länge u. 15 cm Durchmesser eingebaut. Die Schumannplatten wurden von HILGER in London fertig bezogen und mit eisgekühltem Pyrogallusentwickler entwickelt. Eine Tabelle und eine Reproduktion geben die Resultate, eine große Anzahl von Linien zwischen 2062 und 316 A, wo die Emission deutlich aufhört. Einzelne Linien erscheinen stark verbreitert, auf 3—4 A, einige Linien werden der Kohle zugeschrieben. (Astrophysical Journ. 52. 286—300.) F. STUMPF.*

Wilh. Palmaer, *Zur Kenntnis des regulinischen Bleisuperoxyds*. Vf. gelang es, Bleisuperoxyd in Form von Platten (bis 1 cm dick) durch Elektrolyse schwach saurer Bleinitratlsgg. zu erhalten. Es stellte eine krystallinische, in der Struktur der Glaskopfstruktur ähnelnde, im Aussehen dem Plattnerit völlig gleichende, tiefbraune bis schwarzgraue (nach dem Polieren metallglänzende braune Masse) dar. An Verunreinigungen ließ sich nur eine Spur W. (ca. 0,07%) nachweisen. D_{15}^{20} 9,360. Härte zwischen 5 und 6. Spezifischer elektrischer Widerstand bei 18° 0,000845 Ω ; spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 18° 1180; die letztere nimmt mit der Temp. ab (wenigstens um 10% bei einer Temp.-Erhöhung um 80°). (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 5. Nr. 31. 1—15. 13/2. 1919.) GROSCHUFF.

G. Meyer, *Die kritische Temperatur des Quecksilbers*. Die Best. der kritischen des Hg wird vom Vf. auf vorliegende Beobachtungen der Oberflächenspannung von Hg zwischen 20 u. 367° gegründet. Hg besitzt einen mit wachsender Temp. abnehmenden Gehalt an Doppelmolekülen; das Fortschreiten der Dissoziation ist mit einem mit steigender Temp. wachsenden Aufwand von Wärme verknüpft. In der Nähe des Kp. ist das fl. Hg einatomig. Für die kritische Temp. folgt aus dem capillaren Verb. 1474°. Die Messungen der Oberflächenspannung besitzen noch nicht die wünschenswerte Genauigkeit und sollen deshalb wiederholt werden. (Physikal. Ztschr. 22. 76—78. 1/2. 1921. [19/11. 1920.] Freiburg i. B., Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Fritz Ephraim und Franz Müller, *Über die Natur der Nebenvalenzen*. XXV. *Stabilität komplexer Kationen bei wechselnder Größe der Anionen*. (XXIV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 548; C. 1920. III. 34.) Die Vff. versuchen, in Fortsetzung früherer Verss. den Nachweis zu führen, daß bei regelmäßigem Anwachsen des Anions auch die Komplexfestigkeit des Kations regelmäßig wächst. Bei den einatomigen negativen Resten, F, Cl, Br und J, bestätigt sich diese Anschauung. Es fallen z. B. die Dissoziationstemp. der Verbb. $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_2$ vom Jodid zum Fluorid. In vorliegender Arbeit wird eine kompliziertere Anionengruppe: SO_4 , SeO_4 , CrO_4 , MoO_4 und WO_4 auf ihre Raumerfüllung geprüft. Diese fünf Reste wurden an das Ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ gekettet u. die Temp. gemessen, bei der der NH_3 -Druck der fünf entsprechenden Verbb. Atmosphärendruck erreicht. Diese Temp. als relatives Maß für die Haftfestigkeit des NH_3 , am Ni steigt nicht proportional der Größe des Atomvolumens von S, Se, Cr, Mo u. W, weil die Atomvolumina dieser Elemente sich nicht auf vergleichsfähige Elementarmolekeln beziehen, wohl aber proportional der Molekularvolumgröße der Trioxyde SO_3 , SeO_3 , CrO_3 , MoO_3 und WO_3 . Im ganzen läßt sich also ohne großen Zwang die Wrkg. des Volumens

auf die Stabilität hier ebenso nachweisen wie bei den Halogenverb. Ob diese Einw. auch maßgebend ist, wenn man von einer Säuregruppe zu einer anderen übergeht, kann noch nicht entschieden werden.

X =	Mo	W	Cr	S	Se
Dissoz.-Temp. von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{XO}_4$. . .	116°	120°	135°	146°	168°
Mol.-Vol. von XO_3 . . .	32,8	33,9	36,5	41,8	?

Versuche. Verb. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}]\text{MoO}_4$. Aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und Ammoniumpararmolybdat mit NH_3 . Tiefblaue, sechseckige Krystalle. Liefert bei 120° im NH_3 -Strom die Verb. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$. Violette Krystalle. Analog entsteht mit Parawolframat zuerst die Verb. $\text{NiWO}_4, 6\text{NH}_3, 8\text{H}_2\text{O}$. Dunkelblaue, sechseckige Krystalle. Gibt bei 125° im NH_3 -Strom die Verb. $\text{NiWO}_4, 4\text{NH}_3$. Grün. Addiert bei Ggw. geringer Feuchtigkeitsmengen NH_3 bei Zimmertemp. zu der Verb. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4$. Hellblauviolett. — Verb. $\text{NiCrO}_4, 6\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$. Aus NiCrO_4 und konz. wss. NH_3 mit A. Hellgrüne, quadratische Krystalle. — Verb. $\text{NiCrO}_4, 5\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$. Aus $\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{K}_2\text{CrO}_4$ u. NH_3 -Gas. Dunkelgrünes Krystallpulver. Liefert bei 85° im NH_3 -Strom die Verb. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4$. — Verb. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4$. Analog. Violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 973—78. 7/5. [4/2.] Bern, Chem. Inst. d. Univ.) Po.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hans L. J. Bäckström, Über die Affinität der Aragonit-Calciumwandlung. Vf. maß die Löslichkeit von isländischem Doppelspat und von künstlich (durch Erhitzen der Lsgg. von CaCl_2 und Harnstoff unter Zusatz von CO_2 im zugeschmolzenen Rohr auf 135°) hergestelltem Aragonit bei 3 Temp., wobei eine Genauigkeit von 0,1% erzielt wurde. Verss. mit Aragonit anderer Herkunft hatten ergeben, daß der Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit genau zu berücksichtigen ist. Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

	Temp.	Kohlensäure- druck: mm	Löslichkeit gr/l	Normalität $\times 10^3$	Spez. Leitfähig- keit der Lsg.
Aragonit . . .	9°	777	1,46	2,91	1,53
Calcit . . .			1,30	2,60	1,39
Aragonit . . .	25°	762	1,066	2,130	1,723
Calcit . . .			0,943	1,884	1,547
Aragonit . . .	35°	744	0,876	1,751	1,774
Calcit . . .			0,765	2,529	1,573

Die Kurven, welche die Gleichgewichtseinstellung darstellen, zeigen für den Doppelspat durchgehend und für den Aragonit bei der niedrigsten Temp. einen eigentümlichen Verlauf, indem sich um den Gleichgewichtswert ein nach ganzen Prozenten zählendes Gebiet befindet, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null ist. Außerdem nahm beim Doppelspat die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Verss. mit einem und demselben Material immer mehr ab. Der Vf. schließt daraus, daß das NOYES-NEBNSTSCHE Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen in diesem Fall nicht gültig ist.

Die Umwandlungswärme ergibt sich zu -670 cal (± 100), während LE CHATELIER durch direkte Messungen -600 cal gefunden hatte. Der Umwandlungspunkt berechnet sich zu -43° ($\pm 5^\circ$). Reiner Aragonit wird deshalb in der Natur niemals als die beständigere Phase gebildet. Die nach der Formel:

$$A = 3RT \log \text{nat} \frac{[\text{Ca}^{++}] \text{ Aragonit}}{[\text{Ca}^{++}] \text{ Calcit}}$$

berechnete Affinität ist für die Temp. 9, 25 u. 35°, bzw. 160, 191,3 u. 220,6 cal, wenn man das Verhältnis der Ionenkonz. des Ca dem Quotienten aus den ge-

gemessenen Leitfähigkeiten gleichsetzt. Wendet man die von N. BJERRUM (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 321; C. 1919. I. 130) aufgestellte Näherungsformel zur Berechnung an, so ergeben sich die Zahlen 157, 184,5 und 213,1 cal, die jenen zwar nahe liegen, jedoch so viel abweichen, daß die dadurch entstehende Unsicherheit die Versuchsfehler übersteigt. Für den Temp.-Koeffizient der Affinität ergibt sich nach beiden Methoden zwischen 25 u. 35° 2,93 u. 2,86 cal pro Grad.

Der Vf. diskutiert die früheren Verss. auf dem Gebiet und führt in einigen Fällen eine Neuberechnung der Versuchsergebnisse durch. Die Übereinstimmung mit den von A. C. SEYLER u. P. V. LLOYD (Journ. Chem. Soc. London 95. 1347; C. 1909. II. 1031), sowie von N. BJERRUM u. J. K. GJALDBAÆK (D. Kgl. Veterinär- og Landbohøjskole Aarskrift, Kopenhagen 1919) gefundenen Werten ist gut, u. auch die Resultate von F. KOHLRAUSCH und F. ROSE (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 239; C. 93. I. 466) stimmen, soweit sie interpretiert werden können, innerhalb der Versuchsfehler überein. Die etwas abweichenden Resultate der Leitfähigkeitsmessungen von H. W. FOOTE (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 751; C. 1900. II. 209) u. besonders der von ihm gefundene negative Temp.-Koeffizient der Affinität können wahrscheinlich auf unvollständige Gleichgewichtseinstellung zurückgeführt werden. Dasselbe gilt von den Messungen von J. KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1489; C. 1916. II. 1105). Die von FOOTE nach einer anderen Methode ausgeführten Messungen zeigen bei 25° mit denjenigen des Vfs. gute Übereinstimmung, während sie bei den höheren Temp. wahrscheinlich durch eine beginnende Umwandlung des Aragonits entstellt worden sind, was auch von den (in neuer Berechnung besser übereinstimmenden) Messungen von T. WARYNSKI u. S. KOUROPATWINSKA (Journ. de Chim. physique 14. 328; C. 1916. II. 483) gelten dürfte. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 179—228. Febr. 1921. [Okt. 1920.] Stockholm, Nobelinstitut f. physik. Chem., Experimentalfältet.)

BÖTTGER.

Ernesto Wittich, *Studie über einige seltenen Mineralien des Staates Chihuahua*. — *Carphosiderit*. Analysen: SO_3 26,18—32,83%; Fe_2O_3 47,07—53,59%; MnO 0,12%; Al_2O_3 0,10—0,17%; H_2O 19,42—20,01%. Der Formel $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ entspricht SO_3 32,7; Fe_2O_3 48,9; H_2O 18,4. Hell- bis dunkelgelbe, seidenartig schimmernde krystallinische Massen; nkr. Krystalle sind hexagonal. — *Aurichalcit und Hydrosinkit*. Ersterer gibt Krystallgruppen, Nadeln oder Rosetten, blau mit Seidenglanz. Basisches Carbonat. — Letzterer basisches Zn-Carbonat. Analyse: 13,50 bis 15,01% CO_2 ; 68,09—69,17% ZnO ; 16,8—17,1% H_2O . Krystallinische Aggregate u. Rosetten. Reinweiß. (Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 8. 47—51. Sep. v. Vf.)

A. MEYER.

Fritz Mella, *Schwarzsandlager auf der Insel Chiloe*. Mitteilungen über das V. und Gewinnung dieser Au und Pt enthaltenden Sande auf der Westseite dieser zu Chile gehörigen Insel. (Engin. Mining Journ. 111. 497—501. 19/3.) DITZ.

Robert L. Mond, *Mitteilung über Flußspat*. Vf. berichtet über das spärliche V. von krystallisiertem *Flußspat* in Canadischen Lagerstätten. (Trans. Faraday Soc. 16. 111. Sept. [14/1.*] 1920.)

JUNG.

A. Quaaas, *Das Schwefelkiesvorkommen im Hohen Venn*. Das bisher in einer mehrere km breiten Zone im Kerne des Vennsattels beobachtete V. dieser Kiese beschränkt sich auf die altpaläozoischen Schichtenfolgen. Ihre Hauptverbreitung finden sie in den Schiefen und Quarzitphylliten des oberen Cambriums und des unteren Silurs. Häufiger treten sie noch in den Konglomeraten und den Arkose-sandsteinen des Gedinniens auf. Die Kiese stellen reines Schwefeleisen dar und liegen durchgängig in makroskopisch gut erkennbaren, allseitig wohl ausgebildeten Krystallformen vor, meist in hemiedrischen Würfeln mit eigenartigen Korrosionserscheinungen an 2 ganz bestimmten gegenüberliegenden Ecken. Die Ausfranzungen wurden nachträglich durch Faserquarz, untergeordnet auch durch Pyro-

phylit wieder ausgefüllt. Die Krystalle sind oft ganz oder teilweise in pegmatitischem Gangquarz oder Pyrophyllit eingebettet. Die Schwefelerze sind als mittelbare Kontaktterze pneumatolytischer oder pneumatohydrogener Entstehung in den kontaktmetamorphisch stark umgewandelten Nebengesteinen des Granitherdes aufzufassen. Nach den bisherigen Aufschlüssen stehen die beobachteten Erze mit einem durchschnittlichen Schwefelkiegelgehalt von 7% an der Grenze der Bauwürdigkeit für die heutigen Aufbereitungsverf. (Glückauf 57. 409—12. 30/4. 433—40. 7/5. Ligneuville.)

ROSENTHAL.

L. Litinsky, Balchaschsapropelite. Der 16470 Quadratwerst große See Balchasch (Kirgisiensteppe) enthält im allgemeinen Süßwasser, nur das südwestliche, durch eine dichte Schilfwand begrenzte Becken Ala-Kuls ist mit stark salzhaltigem W. angefüllt. Hier tritt die Alge *Botryococcus Braunii* in ungeheuren Mengen auf, deren Zersetzungsprodd. mächtige Sapropelitschichten bilden. Nach SELINSKI beträgt der Gehalt der getrockneten Balchaschsapropelite an organischen Substanzen 96%; letztere zeigten nachstehende Zus.: C 73,76%, H 10,91%, S 1,03%, N 0,56%, P Spuren, O 13,74%. Extrahierbar waren 42,1% des Sapropelits. Die trockene Dest. ergab 7—8% Benzinfraction, 26% Petrolfraction, 8—9% Schweröle. Genauere Angaben über die Mächtigkeit des V. fehlen zurzeit. (Petroleum 17. 437 bis 440. 1/5. Essen.)

ROSENTHAL.

F. Rainer, Kann die versiegende deutsche Erdölproduktion gehoben werden? Da fast sämtliche Geologen die Erdöllagerstätten von Nordhannover als sekundär anerkennen, so müßten die primären in größerer Tiefe zu suchen sein. Die bisher in dortigen Gebiete niedergebrachten Tiefbohrungen stehen zu nahe am Salzaufbruch, sie erreichen deshalb weder die vermutlich vorhandene primäre Lagerstätte; noch die ganz zweifellos vorhandene Hauptzufuhrspalte oder -schieht, von der man annehmen muß, daß sie parallel zur Längsachse des Salzv. verläuft u. von diesem abfällt. (Petroleum 17. 509—14. 20/5. Schwarmstedt [Hannover].)

ROSENTHAL.

D. Organische Chemie.

Vlad. Skola, Über die Zersetzung der Glutaminsäure und ihrer Salze bei Wärme. (Vgl. Zeitschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 44. 347. 363. 369 C. 1920. III. 619.) Die Umwandlung von Glutaminsäure in *Glutaminsäure* und W. ist eine Gleichgewichtsrk. von monomolekularem Verlauf. Die polarimetrische Unters. der Umsetzung ergab, daß in 2%ig. Lsg. der Gleichgewichtszustand nach 100-stdg. Kochen erreicht ist; die Lsg. enthält dann 0,0026 Mol. Glutaminsäure u. 0,1336 Mol. Glutaminsäure. (Zeitschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 44. 355 bis 360. 19/8. 1920. Prag, Vers.-Station f. Zuckerind.)

RICHTER.

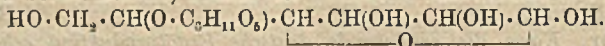
Géza Zemplén, Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt Heß und Ernst Meßner: Über die Synthese von Fettsäurederivaten der Zuckerarten. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 499; C. 1921. I. 858) Prioritätsanspruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 980. 7/5. [1/4.] Budapest, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

Hans Murschhauser, Das optische Drehungsvermögen der Dextrose unter dem Einfluß von Salzsäure. II. Mitt. Änderungen des Drehungs- und Reduktionsvermögens von Dextrose in Salzsäure bei 100°. (I. Mitt. vgl. Biochem. Ztschr. 104. 214; C. 1920. III. 130.) Wird Dextrose mit 5,1- bis 10,1%ig. HCl auf 100° erhitzt, so findet bei Lsgg. von 20 oder 10% Dextrose zunächst Zunahme der Drehung bis zu einem bestimmten Maximum, dann dauernder Rückgang statt. Das Maximum steigt mit der Konz. an Dextrose, in der Höhe unabhängig von der Säurekonz., aber um so schneller erreicht, je höher diese Konz. ist. Der Rückgang bei weiterem Erhitzen erfolgt annähernd linear mit der Erhitzungsdauer, bei gleicher Dextrosekonz. um so schneller, je höher die Säurekonz. ist, bei verschiedenen Dextrosekonz. annähernd parallel, aber schneller bei geringerer Dextrosekonz. Das Reduktions-

vermögen fällt vom Beginn des Erhitzens an dauernd, von der 2. Stde. an annähernd linear, zu Beginn weit stärker, %ig. bei 10% Dextrose durchgängig weniger als bei 20%. — Die Erscheinungen sind auf B. von *Isomaltose* oder *Polysacchariden* (Dextrinen) zurückzuführen, ein Teil des Reduktionsrückganges auf Zuckerzerstörung. Die Verringerung des Reduktionsvermögens ist auch in den späteren Stadien stets stärker als diejenige des Drehungsvermögens; doch nähern sich die Kurven mit längerer Erhitzungsdauer. Sie nähern sich ferner um so mehr, je geringer die Dextrosekonz. ist. (Bei 5%ig. Dextroselsg. ist die B. von *Isomaltose* äußerst gering, die %ig. Abnahme des Drehungsvermögens stärker, diejenige des Reduktionsvermögens geringer als bei 10 u. 20%). (Biochem. Ztschr. **116**. 171—90. 2/5. [25/1.] Düsseldorf, Akad. Klin. f. Kinderheilk.) SPIEGEL.

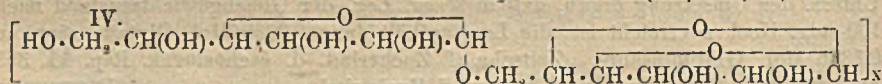
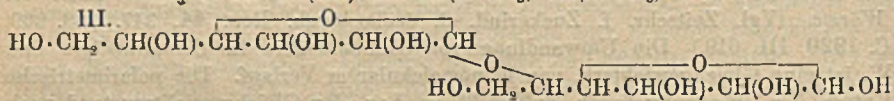
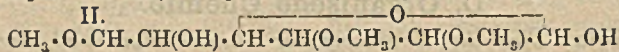
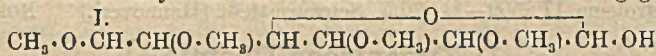
M. Bergmann, *Die Struktur der Cellobiose*. Das mit Glucal (vgl. BERGMANN und SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 440: C. **1921**. I. 660) strukturidentische *Cellobial* enthält in der reduzierenden Hälfte zwischen den C-Atomen 1 und 2 eine Doppelbindung, zwischen 1 und 4 eine O-Brücke; das Hydroxyl in 3 ist nicht substituiert. Da das C-Atom 6 zur Disaccharidbildung nicht in Frage kommt u. bei der B. des Cellobials aus Cellobiose eine Verschiebung der glucosidischen Haftstelle nicht zu befürchten ist, kommt der Cellobiose untenstehende Formel zu:



(Naturwissenschaften **9**. 308—9. 6/5. Berlin.)

RICHTER.

P. Karrer, *Der Aufbau der Stärke und des Glykogens*. Zusammenfassung früherer Arbeiten. Neu aufgefunden sind folgende Tatsachen: Aus *Heptamethylmethylcellosid* entsteht durch Säurehydrolyse neben Tetramethylglucose (I.) *Trimethylglucose* (II.), woraus für *Cellobiose* Formel III. folgt. Die Analogien im Verh. der Stärke und der α -Amylosen erstrecken sich auch auf das Verh. gegen die Erd-



alkalihydroxyde: α -*Octamylose* gibt mit Barytwasser einen swl. Nd., bei α -*Tetramylose* fällt die Doppelverb. auf Zusatz von wenig A. aus. α -*Tetramylose* liefert bei der Vakuumdest. besonders gute Ausbeuten an *Lävoglucosan*. Für Stärke ergibt sich etwa Formel IV., wobei die Lage der Anhydrobrücke noch unbestimmt ist. (Naturwissenschaften **9**. 399—403. 27/5. Zürich.) RICHTER.

Ignaz Pfeifer und **Ladislau Zechmeister**, *Beiträge zur pyrogenetischen Herstellung der leichten aromatischen Kohlenwasserstoffe*. Vff. haben verschiedene Öle (Schmieröle und Dynamoöle) bei Temp. von 550—675° zers. und das entstandene niedrig sd. Prod. kondensiert. Sie erhielten 8% Rohprod., das ungefähr aus 80% leichten, aromatischen KW-stoffen bestand, und zwar hauptsächlich aus Bzl., Toluol und Xylol. Da die einzelnen Benzolhomologen nicht vollständig voneinander getrennt werden können, haben Vff. ihre durch fraktionierte Dest. gereinigten Prodd. nitriert und 80—90% der theoretischen Ausbeute erhalten. Die durch fraktionierte Dest. gereinigten Prodd. waren wasserklar, farblos und färbten sich nicht nach längerem Stehen. Da sie chemisch nicht raffiniert worden sind,

zeigten sie, mit H_2SO_4 , $KMnO_4$ oder mit Br zusammengebracht, ungefähr 1–4% Olefingehalt, bei sehr schlechtem Toluol 7%. Die D. der einzelnen Fraktionen erwies sich kleiner, als die der chemisch reinen Prodd. (bei Bzl. 0,874 anstatt 0,884, bei Toluol 0,865 anstatt 0,891 usw.), so daß Vff. auf die Anwesenheit von Paraffinen geschlossen haben.

Zu den Verss. benutzten Vff. ein Verbrennungsrohr aus Eisen (130 cm lang, innerer Durchmesser 8,5 cm), in einem elektrischen Ofen eingebettet, durch dessen U-förmigen Teil das Öl bei konstanter Temp. langsam eingeführt wurde (250–350 ccm pro Stde.). Die Temp. wurde mit Hilfe eines Widerstandes reguliert und mittels eines Pyrometers kontrolliert. Die Vergasung stellte sich gleich ein, und die entstandenen Gase wurden in einem großen Schlangenkühler, dann in mit Rückflußkühlern versehenen Kondensatoren aufgefangen und nachher durch einige Waschflaschen geführt. Als Waschfl. diente das jeweilig angewandte Öl. (Magyar Chemiai Folyóirat (Ungar. Chem. Ztschr.) 25. 139–45. Aug.-Sept. [1/9.] 1919. Budapest, Chem.-Techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) SZÉGO.

Wilhelm Steinkopf und Kurt Buchheim, *Über die Einwirkung von Bromcyan auf Triphenylphosphin*. Im Anschluß an analoge Verss. mit tertiären Araminen (vgl. STEINKOPF u. WOLFRAM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 848; C. 1921. I. 864) haben die Vff. zunächst das Verh. von *Triphenylphosphin* gegen Bromcyan untersucht. Im Gegensatz zu Triphenylamin findet lebhafter Rk. statt. Bei Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit in PAe. entsteht, wie bei den Araminen, *Triphenylphosphinbromcyanid*, $(C_6H_5)_3P(CN)Br$. Dasselbe ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit u. liefert damit *Triphenylphosphinhydroxyd*, $(C_6H_5)_3P(OH)_2$. Mit unzureichenden Mengen von Feuchtigkeit läßt sich eine ganze Reihe von Zwischenprodd. erhalten oder nachweisen. Benutzt man nicht über Na, sondern über $CaCl_2$ destilliertes Bromcyan, so entstehen wechselnde Mengen von *Triphenylphosphinoxyd* und anscheinend ein *bas. Triphenylphosphinoxybromid*, $(C_6H_5)_3P(OH)_2, (C_6H_5)_3P(OH)Br$. Dasselbe entsteht auch aus Triphenylphosphindibromid durch partielle Hydrolyse und gibt mit W. Triphenylphosphindihydroxyd. Mit über Na getrocknetem Bromcyan in trockenem Ä. entsteht meist unter HCN-Entw. *Anhydrotriphenylphosphinoxybromid*, $[(C_6H_5)_3PBr]_2O$. Zuweilen entsteht bei gleicher Arbeitsweise unter Dicyanentw. *Hexaphenyldiphosphoniumdibromid*, $(C_6H_5)_6PBr-PBr(C_6H_5)_6$. Die Verss. zeigen, daß das Additionsprod. von Bromcyan an Triphenylphosphin noch wesentlich leichter hydrolysierbar ist, als die betreffenden Verbb. in der As-Reihe.

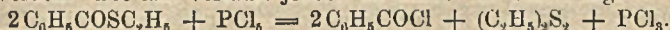
Gemeinsam mit Irmgard Krasser wurde auch die Einw. von Bromcyan auf *p*-Dimethylaminotriphenylphosphin untersucht. Einheitlich Prodd. konnten nicht erhalten werden, doch entstand bei der Hydrolyse *p*-Dimethylaminotriphenylphosphinoxyd. Die Einw. findet also nur am P statt.

Versuche. *Triphenylphosphin*. Aus Phenylmagnesiumbromid in Ä. mit Phosphorylchlorid. Kristalle aus Ä. + A., F. 79°. — *Basisches Triphenylphosphinoxybromid*, $C_{30}H_{24}O_3BrP_2 = (C_6H_5)_3P(OH)_2, (C_6H_5)_3P(OH)Br$ (s. oben). Säulen aus Aceton oder Chlf., F. 141,5°, sl. in A., unl. in Ä. und Bzl. Als Nebenprod. entsteht *Triphenylphosphinoxyd*, $C_{18}H_{16}OP$, Tafeln aus Ä. oder PAe., F. 153–153,5°. — *Hexaphenyldiphosphoniumdibromid*, $C_{36}H_{24}Br_2P_2 = (C_6H_5)_6PBr-PBr(C_6H_5)_6$ (s. oben). Weißer, an der Luft stark rauchender Körper, F. ca. 210°. Bei 230° und 20 mm Druck destilliert *Triphenylphosphin*, $C_{18}H_{16}P$, F. 79°, über, u. *Triphenylphosphindibromid*, $C_{18}H_{16}Br_2P_2$, als hygroskopischer Körper bleibt zurück. — *Anhydrotriphenylphosphinoxybromid*, $C_{30}H_{24}OBr_2P_2$ (s. oben). Raucht stark an der Luft, unl. in indifferenten Lösungsmitteln, F. im Vakuum ca. 140–150°, bei 226° und 25 mm Druck destilliert Triphenylphosphin über. — *Triphenylphosphinbromcyanid*, $C_{18}H_{15}BrP(CN) = (C_6H_5)_3P(CN)Br$ (s. oben). Voluminöser, äußerst hygroskopischer Nd.

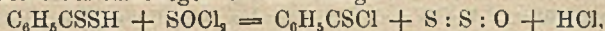
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1024—35, 7/5. [8/3.] Dresden, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

H. Staudinger und **Joseph Siegart**, *Über Thiobenzoylchlorid*. Zur Darst. von Thiobenzoylchlorid werden 3 Wege erprobt. 1. sollte seine Entstehung aus Thiolbenzoesäureester und PCl_5 gemäß den Formeln:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COSC}_2\text{H}_5 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{SC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
erwartet werden. Die Rk. verläuft jedoch im Sinne der Gleichung:



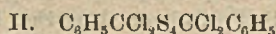
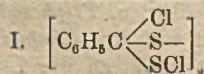
2. Auch die Verss., aus Thiophosgen und Diazokörpern zum Ziele zu gelangen, schlugen fehl. (Vgl. Hely. chim. Acta 3. 833; nachsteh. Ref.) — 3. Dagegen gelang die Darst. durch Einw. von SOCl_2 auf *Phenylcarbithiosäure*. Die Umsetzung folgt jedoch nicht der naheliegenden Gleichung:



sondern liefert eine Reihe von Zwischenprodd., durch deren Zers. in der Wärme Thiobenzoylchlorid gebildet wird. S_2O konnte nicht nachgewiesen werden. Augenscheinlich reagiert es mit SOCl_2 unter B. von S_2Cl_2 , das isoliert werden konnte. Ferner wurde *Thiobenzoyltrisulfid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CS})_2\text{S}_3$, gefunden, das möglicherweise ein Zwischenprod. der Rk. darstellt. — *Thiotoluylsäurechlorid* wurde analog aus *p-Tolylcarbithiosäure* und SOCl_2 erhalten.

In einer Tabelle wird der Einfluß von Substituenten auf die stark chromophore CS-Gruppe mit den entsprechenden α -Dicarbonylverb. und den Nitrosoverb. verglichen. Dabei zeigt sich, daß in allen Fällen der hypochrome Effekt der SH - bzw. SC_2H_5 -Gruppe und des Halogens viel schwächer ist als der der OH- und NH_2 -Gruppe. Mit der Farberhöhung geht eine Verringerung der Reaktionsfähigkeit einher. Thiobenzoylchlorid ist blaustichig rot u. geht durch Autoxydation leicht in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ über. Thiobenzoesäureester ist tiefgelb und unter den gleichen Bedingungen nicht autoxydabel.

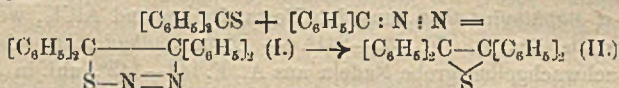
Experimenteller Teil. *Thiobenzoylchlorid*. Zu 53 g *Phenylcarbithiosäure* (vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3224; C. 1906. II. 1493) in 50 ccm absol. Äther gel. werden unter Durchleiten von CO_2 80 g SOCl_2 bei gewöhnlicher Temp. gegeben; lebhafte Entw. von HCl und SO_2 . Die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt von Rotviolett über Hellrot in Braunrot um. Dann ca. 7 Stdn. auf Wasserbad erwärmt. Nach Entfernung des Ä. u. überschüssigen SOCl_2 $\frac{1}{2}$ Std. im Hochvakuum auf 50° u. schließlich bis 240° (Ölbadtemp.) erwärmt, wobei unter lebhafter Zers. Thiobenzoylchlorid und S_2Cl_2 destillieren. Ausbeute 41,3 g (ca. 75% der Theorie) vom Kp. $80-120^\circ$. Zur Reinigung muß das Rohprod. 4–5 mal in absol. Vakuum destilliert werden. Das reine Thiobenzoylchlorid vom Kp._{0,1} 60 bis 65° ist eine tief rotviolette, unangenehm riechende Fl., leicht autoxydabel und nur unter CO_2 längere Zeit haltbar. — *Thiobenzoyltrisulfid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CS})_2\text{S}_3$, bildet sich mitunter, wenn man Phenylcarbithiosäure und SOCl_2 in Ä.-Lsg. langsam miteinander reagieren läßt; violette Krystalle, die bei längerem Verweilen in der Reaktionsfl. in eine zähfl. M. übergehen und bei der Erhitzung Thiobenzoylchlorid liefern. Auch die isolierte reine Verb. geht beim Erhitzen mit SOCl_2 in Thiobenzoylchlorid über. — *Additionsprod. von Thiobenzoylchlorid und S_2Cl_2* . Durch Vermischen der Komponenten. F. $101-102^\circ$. Die Vff. lassen die Wahl zwischen den Formeln I. und II. Beim Erhitzen zerfällt es wieder in seine Komponenten. Dieses



Anlagerungsprod. wird auch bei der Darst. von Thiobenzoylchlorid gewonnen, wenn man statt im Hochvakuum bei $15-20$ mm destilliert. Dabei tritt noch ein öliges Nebenprod. auf, das möglicherweise ein Additionsprod. aus 1 Mol. Thiobenzoyl-

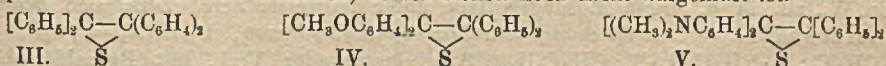
chlorid und 1 Mol. S_2Cl_2 von der Formel $C_6H_5C(Cl)(SCl)(S_2Cl)$ ist. — *Thiobenzanilid*, $C_6H_5CSNHC_6H_5$. Aus Thiobenzoylchlorid und Anilin in Ä., F. 92°. — *Thiobenzoesäuremethylester*, $C_6H_5CS \cdot OCH_3$. Aus Thiobenzoylchlorid und CH_3OH unter Erwärmen citronengelbes Öl, Kp.₁₃ 114–114,5°. — *Phenylcarbithiosäuremethylester*, $C_6H_5CSSCH_3$. Aus Thiobenzoylchlorid und CH_3SH ; leuchtend rotes Öl von unangenehmem Geruch, Kp.₁₃ 120°. (Helv. chim. Acta 3. 824–33. [16/10. 1920.] Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.) OHLE.

H. Staudinger und Joseph Siegwart, *Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thioketone*. Mit Ketonen setzen sich aliphatische Diazoverbb. nicht um, wohl aber mit den reaktionsfähigeren Thioketonen, und zwar verläuft die Rk. bei Anwendung von *Thiobenzophenon* und *Diphenyldiazomethan* im Sinne folgender Formeln:



Verb. I. konnte nicht gefaßt werden. *Tetraphenyläthylensulfid* (II.) geht beim Erhitzen unter S-Abspaltung in *Tetraphenyläthylen* über, wodurch seine Konst. sichergestellt ist. Diese S-Abspaltung erfolgt so leicht, daß das entsprechende Sulfon durch Oxydation des Sulfids nicht zu erhalten ist. Von anderen Diazoverbb. reagieren mit Thiobenzophenon: *Diphenyldiazomethan* und *Phenyldiazomethan* leicht, *Diazoessigester* und *Phenylbenzoyldiazomethan* langsam, *Diazomalonester* und *Benzoyldiazoessigester* überhaupt nicht. Man sollte erwarten, daß die substituierten Thiobenzophenone wie *Dimethoxythiobenzophenon* und insbesondere *Tetramethyldiaminothiobenzophenon* analog den entsprechenden Carboxylverb. gesteigerte Reaktionsfähigkeit zeigen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Ebenso wenig bewirken die Auxochrome OH_3 und $N(CH_3)_2$ eine Farbvertiefung. Dagegen geht, wie bereits bei anderen Fäulen beobachtet worden ist, die Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Erhöhung der Farbe parallel. — $[C_6H_5]_2CS$ ist blau u. reagiert sofort mit Diphenyldiazomethan. — $[CH_3OC_6H_4]_2CS$ ist blauviolett u. reagiert allmählich mit Diphenyldiazomethan. — $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CS$ ist tiefrot und reagiert sehr langsam mit Diphenyldiazomethan.

Von anderen Thiocarbonylverb. reagiert nur *Dithiobenzoesäureester* mit Diphenyldiazomethan, *Thiobenzanilid* und *Thioharnstoff* nicht. Dagegen findet mit CS_2 und C_6H_5NCS Umsetzung statt. In allen diesen Fällen konnten die Äthylensulfidverb. nicht gefaßt werden. Sie zerfallen augenscheinlich sofort in *Tetraphenyläthylen* und *Dithiobenzoesäureester* bzgl. CS_2 oder C_6H_5NCS . Nur in einem Falle, bei Einw. von CS_2 auf *Phenylbenzoyldiazomethan*, wurde ein Anlagerungsprod. vom F. 153–154° erhalten, dessen Konst. noch nicht aufgeklärt ist.



Experimenteller Teil. *Tetraphenyläthylensulfid* (II.). Aus rohem *Thiobenzophenon* und *Diphenyldiazomethan* in PAe. Krystalle, unl. in PAe., swl. in Ä., sl. in CS_2 und $CHCl_3$. Zersetzen sich bei ca. 175° quantitativ in S und *Tetraphenyläthylen*, F. 220–221°. — *Diphenyldiphenylenäthylensulfid* (III.). Aus *Diphenyldiazomethan* und *Thiobenzophenon* in Ä. Krystalle, sl. in CS_2 , swl. in PAe.; zersetzen sich bei ca. 200° in S und *Diphenyldiphenylenäthylen*, F. 225°. — *p,p*-*Dimethoxydiphenyldiphenyläthylensulfid* (IV.). Aus *p*-*Methoxythiobenzophenon* und *Diphenyldiazomethan* in Bzl. Nadeln unl. in PAe., F. ca. 100° unter Zers. — *p,p*-*Tetramethyldiaminodiphenyldiphenyläthylensulfid* (V.). 4 g *Tetramethyldiaminothiobenzophenon* und 3 g *Diphenyldiazomethan* läßt man in wenig Bzl. gelöst 20 Tage stehen. Ausbeute 3,5 g. Aus der Mutterlauge wurden noch 2,6 g unreinere Prod. er-

halten. Schwachgelbe, feine Nadeln aus Bzl., F. 164—165°; zerfallen bei 210 bis 220° in S und *Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen*, F. 208°. (Helv. chim. Acta 3. 833—40. [16/10. 1920.] Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.) OHLE.

D. C. L. Sherck, *Thymol- und Carvacrolurethane*. (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 93. 8; C. 1921. III. 43.) *Thymolphenylurethan*, C₁₇H₁₉NO₂, aus Thymol, Phenylisocyanat u. Petroleum, Krystalle aus A., F. 106—107°. — *Carvacrolphenylurethan*, Krystalle aus A., F. 138°. — *Hydrothymochinonphenylurethan*, C₂₄H₂₄N₂O₄, Sphärkrystalle oder hexagonale Blättchen aus A., F. 232—233°; wl. in Bzl., Äthylacetat, Chlf., CCl₄, 95%ig. A. — *Thymol-α-naphthylurethan*, C₂₁H₂₁NO₂, nadelähnliche Krystalle aus A., F. 156—157°. — *Carvacrol-α-naphthylurethan*, C₂₁H₂₁NO₂, beständige, farblose Nadeln aus A., F. 119°. — *Hydrothymochinon-α-naphthylurethan*, C₂₁H₂₁NO₂, Krystalle aus A., F. 147—148°; l. in 5%ig. NaOH. — *Dimethylhydrothymochinon-α-naphthylurethan*, aus den Bestandteilen und AlCl₃, weiße, ebenschelförmige Krystalle aus A., F. 240—241°. — *Dibenzoylhydrothymochinon*, C₁₀H₁₂(OCOC₆H₅)₂, schwachgelbe, grobe Nadeln aus A., F. 141—142°, unl. in 5%ig. NaOH. (Amer. Journ. Pharm. 93. 115—25. Februar.) MANZ.

Hartwig Franzen und Paul Steinführer, *Über Acetophenon-p-aminophenylhydrason und p-Aminophenylhydrazin. Über Aminohydrazine*. VI. (V. vgl. LIEBIGS Ann. 414. 189; C. 1918. I. 709.) Vff. haben an dem *Acetophenon-p-aminophenylhydrason* geprüft, ob die Ketonhydrazone der Aminophenylhydrazine ebenfalls leicht an der N-N-Bindung gespalten werden, um aus dieser Rk. vielleicht den Mechanismus der FISCHERSchen Indolumlagerung zu erklären. Auch das Auftreten von Farbenerscheinungen der genannten Verbb. gegen k. verd. Säuren sollte untersucht werden. Das genannte Hydrazon ist zersetzlich; es kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden zu SCHIFFSchen Basen und liefert mit Phenylsenföl ein Thiocarbanilid. Beim Kochen mit verd. HCl wurde nur Acetophenon und NH₃, mit alkoh. HCl außerdem noch p-Phenylendiamin erhalten. Die Zers. verläuft also ebenso, wie bei dem entsprechenden Hydrazon des Benzaldehyds. Die Zers. beim Erhitzen konnte nicht aufgeklärt werden. Indol wurde in keinem Falle erhalten. Mit k. verd. HCl tritt nur Gelbfärbung auf. Mit k. konz. HCl konnte *p-Aminophenylhydrazin* als Hydrochlorid erhalten werden. Die Base, die nicht rein erhalten wurde, ist gelb gefärbt. Die sonst farblosen Phenylhydrazine werden also durch NH₃ in o- und p-Stellung zu gefärbten Verbb. An einigen anderen p-Aminophenylhydrazonen wurde festgestellt, daß alle Aldehydhydrazone, nicht aber die Ketonhydrazone, dieser Art mit Säuren intensiv gefärbte Verbb. liefern.

Acetophenon-p-aminophenylhydrason, C₁₄H₁₅N₃ = NH₂·C₆H₄·NH·N : C(CH₃)·(C₆H₅). Aus dem p-Nitrophenylhydrason in A. + NH₃ mit wss. Natriumhydrosulfit. Schwach gelbe Blättchen, F. 134—136° unter Bräunung u. heftiger Gasentw., unl. in W., zll. in b. organ. Lösungsmitteln unter teilweiser Zers. Zers. sich beim Aufbewahren. — *Acetophenon-p-benzalaminophenylhydrason*, C₂₁H₁₉N₃ = (C₆H₅)·(CH₃)C : N·NH·C₆H₄·N : CH·C₆H₅. Aus vorstehender Verb. mit Benzaldehyd. Zitronengelbe Nadelchen aus A., F. 178—180° unter Gasentw. — *Acetophenon-m-nitrobenzal-p-aminophenylhydrason*, C₂₁H₁₅O₂N₄ = (C₆H₅)·(CH₃)C : N·NH·C₆H₄·N : CH·C₆H₄·NO₂. Rotes Krystallpulver aus Bzl., F. 177—179°. — *Thiocarbanilid*, C₂₁H₂₀N₂S = (C₆H₅)·(CH₃)C : N·NH·C₆H₄·NH·CS·NH·C₆H₅. Aus dem Hydrazon und Phenylsenföl in sd. A., Blättchen aus Chlf., F. 166—167° unter Gasentw. — *p-Aminophenylhydrazinhydrochlorid*, C₆H₁₁N₃Cl₂. Aus dem Hydrazon in k. 10%ig. HCl bei Zusatz von konz. HCl. Schwach gelbe Nadelchen, in Lsg. intensiv citronengelb bis orange gelb. Zersetzlich. — *Di-p-methoxybenzal-p-aminophenylhydrason*, C₂₂H₂₁O₂N₃ = CH₃·O·C₆H₄·CH : N·C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₄·OCH₃. Aus vorstehender Verb. mit Anisaldehyd. Grüngelbes, kristallinisches Pulver aus Bzl., F. 181 bis 182°. — *Brenztraubensäure-p-aminophenylhydrason*, C₉H₁₁O₂N₃ = NH₂·C₆H₄·

NH·N; C(CH₃)CO₂H. Hellgraues Pulver, F. 145—147° unter lebhafter Gasentw. u. Braunfärbung. Aus A. undeutlich krystallinisches Pulver vom F. 133—135°. — *Tribenzoyl-p-aminophenylhydrazin*, C₃₇H₃₁O₅N₃. Graues, krystallinisches Pulver, F. 236 bis 237°, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in sd. Pyridin und Nitrobenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 861—67. 7/5. [4/2.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

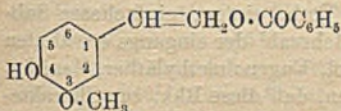
Walter A. Lawrence, *Die Friedel-Craftssche Reaktion*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1873; C. 1921. I. 82.) Druckfehlerberichtigung: Zeile 7 von unten lies *6-Carbäthoxy-2-nitrobenzoesäure*, und Zeile 5 von unten lies *2-Carbäthoxy-3-nitrobenzoesäure*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 213. Jan.)

STEINHORST.

Gustav Heller, *Über Isocurcumin. III.* (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1244; C. 1917. II. 618.) Die bei der Kondensation von 2 Mol. *Vanillin* mit 1 Mol. *Acetylaceton* beobachteten Erscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß aus Acetylaceton durch Einw. von alkoh. HCl schon in der Kälte viel Aceton entsteht, das sich mit den Aldehyden zu Derivv. des Dibenzalacetons vereinigt. So wurde in Gemeinschaft mit **Franz Bobach** aus *p-Oxybenzaldehyd*, Acetylaceton und alkoh. HCl *Di-p-oxybenzylidenaceton*, CO[CH : CH·C₆H₄·OH]₂, als salzsaures, in A. durch Wasserzersetzung dissoziierendes Salz erhalten. Wird durch Kochen mit 40%ig. KOH unter B. von p-Oxybenzaldehyd gespalten. — *Dithymolaldehydacetone*, CO[CH : CH·C₆H₃(CH₃)(C₂H₅)(OH)]₂. Aus 2 Mol. *p-Thymotinaldehyd* u. Acetylaceton oder Aceton durch alkoh. HCl als grünes Salz. Die freie Verb. bildet rötlichgelbe Krystalle aus Eg. oder A. mit violetter Oberflächenschimmer, F. 268° unter Dunkelfärbung. Wl. in Aceton und Essigester, swl. in Chlf. und Bzl. Löst sich in konz. H₂SO₄ carminrot, in NaOH blaurot, gibt mit konz. NaOH ein dunkelrotes Salz. Durch Kochen mit KOH wird Thymolaldehyd zurückerhalten. Das Diacetat schm. bei 120°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1118—19. 7/5. [21/3.] Leipzig, Univ.)

RICHTER.

Alois Zinke und **Johanna Dzimal**, *Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 7. Mitteilung. Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzocharz*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 41. 253; C. 1921. I. 911.) Die Unters. hat die nebenstehende Formel für das von **FR. REINITZER** (Arch. der Pharm. 252. 341; C. 1914. II. 1056) aufgefundene *Lubanolbenzoat*, C₁₇H₁₆O₄, wahrscheinlich gemacht, nach der es als Benzoat des *Coniferylalkohols* (*3-Methyläther des 3,4-Dioxy-1-γ-oxypropenyl*)-benzol (Formel



nebenstehend) anzusprechen ist. Mit dieser Formel stehen folgende Eigenschaften der Verb. in Einklang. Sie addiert leicht 1 Mol. Br unter B. eines Dibromids; beim Aufbewahren der sorgfältig gereinigten Substanz an der freien Luft

tritt intensiver Geruch nach Vanillin auf, das zwar nicht durch Darst. in reiner Form direkt nachgewiesen werden konnte, dessen B. aus Lubanolbenzoat durch Luftoxydation auch deswegen anzunehmen ist, weil auch bei Oxydation des Benzoats wie des Verseifungsprod. und des Dibenzoats nach verschiedenen Methoden sich Subst. bildeten, die intensiv nach Vanillin rochen. Bei trockner Dest. von Lubanolbenzoat wird ein öliges Destillat erhalten, das intensiv nach Nelkenöl riecht, dessen Geruch auch bei Red. des Benzoats oder seines Verseifungsprod. in essigsaurer Lsg. oder in schwefelsaurer Suspension mit Zinkstaub auftritt. Übereinstimmend mit **FR. REINITZER** wurden bei der Verseifung des Benzoats immer nur amorphe, fast weiße bis braunrötliche Prodd., einige von der Formel C₁₆H₁₂O₃, der Summenformel des Coniferylalkohols erhalten.

Die Verseifung des Benzoats gab je nach der Art derselben verschiedene Prodd. Bei 2-stdg. Kochen mit überschüssiger, nicht zu konz. wss. oder alkoh. NaOH unter Rückfluß und Ausfällen des Reaktionsprod. mit verd. HCl wurden Substanzen er-

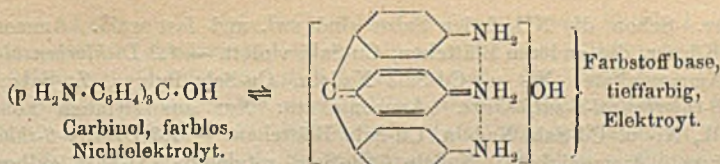
halten, die nach Auskochen mit W. hellbraun waren und sehr unscharf um 100° schmelzen; sie sind l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, l. in h. A., h. Eg., Aceton und Essigester und unl. CS_2 , Ä. u. Bzl.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün, mit alkoh. Bleiacetatlg. werden gelblichweiße Flocken ausgefällt. Beim Umfüllen dieser Prodd. aus h. Essigsäure mit W. oder bei kräftiger Verseifung des Lubanols entstehen Prodd., die um 200° schm. und in Zus. und Eigenschaften mit dem *Siaresinotannol* von Tschirch und Ludy (Arch. der Pharm. 231. 461) übereinstimmen. Während diese jedoch aus ihren Analysen die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ berechnen, stimmen die gefundenen Werte ebenso gut auf $C_{20}H_{24}O_6$ oder $C_{20}H_{22}O_6$, welche Verb. durch Abspaltung von O, bezw. H_2O aus 2 Mol. $C_{10}H_{12}O_3$ entstehen könnten.

Das nach Fr. Reinitzer erhaltene *Lubanolsäure* zeigt nach der Umkrystallisation aus Ä.-PAe. den F. 72° (unkorr.); unl. in W. und Sodalsg., wl. in h. Ammoniak und PAe., l. in NaOH und den meisten organischen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 in dicken Schichten mit blutroter, in dünnen mit violetter Farbe; gibt mit $FeCl_3$ und alkoh. Lsg. smaragdgrüne Farbe. — *Lubanolsäuredibromid*, $C_{17}H_{16}O_4Br_2$, erhalten mit geringem Überschuß von Br in CS_2 ; schwach rosafarbene Nadeln vom F. 119–120° aus CS_2 ; unl. in W., k. NaOH und PAe.; teilweise l. in h. NaOH; ll. in Ä., h. A., Aceton, h. Eg., Essigester, sd. CS_2 oder Bzl., l. in k. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erhitzen über Violett in Blau umschlägt; gibt mit $FeCl_3$ in A. schwache Grünfärbung. — *Lubanoldibenzoesäure*, $C_{24}H_{20}O_6$, Nadeln aus h. A. durch W.; sintert bei 70° und schm. bei 79–80°; ll. in A., Ä., Aceton, h. Eg., Essigester, CS_2 u. Bzl., unl. in PAe. — *Lubanolsäuredibromid*, $C_{24}H_{20}O_6Br_2$, Nadeln; sintern bei 150° und schm. bei 153–154°; swl. in A., Ä. und NaOH, l. in Aceton, Essigester, h. Eg. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe, die beim Erwärmen über Grün reinblau wird.

Krystallographische Messungen von Karl Schulz ergaben für *d-Siaresinolsäure*, die kleine, sehr dünne, sechsseitige Plättchen darstellen, daß diese schwach doppelbrechend sind, und daß die Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zur Kante b sind. Krystalle der Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus *d-Siaresinolsäure* haben prismatischen Habitus; ihr Achsenverhältnis ist $a : b : c = 0,444 : 1 : 1,273$; sie gehören dem rhombischen System an. Die untersuchten Krystalle der Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus *d-Sumaarsinolsäure* zeigten Zwillingform. Über Einzelheiten vgl. das Original. Von H. Wiesler ausgeführte Unters. über das Verh. einiger einfacherer Substanzen bei den Cholesterinrkk., wovon außer der Mehrzahl der eingangs erwähnten Substanzen Phytosterin aus Gras, Coniferin, Eugenol, Eugenolmethyläther, Vanillin, Guajacol und Brenzcatechin erwähnt werden, zeigten, daß diese Rkk. zur Charakterisierung von Gruppen unbrauchbar sind. (Monatshefte f. Chemie 41. 423–41. 9/12. [17/6.] 1920. Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

J. Lifschitz und Ch. L. Joffé, *Über photochemische Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe und Photokonzentrationsketten*. Anknüpfend an frühere Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1919; C. 1919. III. 1004) berichten Vf. über eine Reihe photochemischer Unters. über Umlagerungen in der *Triphenylmethanreihe*. Untersucht wurden folgende Stoffe: die Leukocyanide des Pararosanilins, Krystallviolett, Viktoriablau, Malachitgrün, Brilliantgrün und die Carbinolbasen aus Krystallviolett und Malachitgrün. Von diesen Körpern ist das *Leukocyanid des Viktoriablau* hier zum ersten Mal beschrieben. Alle Lsgg. werden im Dunkeln hergestellt. Als Lösungsmittel wurden A. (rein und mit Ätzkali, bezw. Cyankaligehalt) Ä., Bzl. und Chlf. verwendet. Setzt man diese Lsgg. dem Licht aus (auch diffus Tageslicht), so verfärben sie sich. Am wirksamsten ist der langwellige Teil des Ultraviolett. So besteht also ein umkehrbares photochemisches Gleichgewicht, das z. B. bei den Carbinolen folgendermaßen zu formulieren ist:



Die Temp.-Erhöhung beschleunigt die Dunkelreaktion. Nur bei dem Leukocyanid des Viktoriablaues tritt bei Erhöhung der Temp. eine Färbung ein. (Optimale Temp. 78°.) Daß bei den Photorkk. die Umwandlung eines Nichtelektroyten in einen Elektroyten erfolgt, konnte durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden. Man kann durch Vergleich der Maximalleitfähigkeit mit der Leitfähigkeit passend gewählter Farbstoffsalzlgg. Anhaltspunkte über den Betrag der photochemischen Umwandlung bekommen. Durch Kombination bestrahlter und unbestrahlter Lsgg. der Leukocyanide mit passenden unkehrbaren Elektroden zweiter Art konnten Konzentrationsketten aufgebaut werden, die beträchtliche EK. zeigten. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 426–44. [13/1.] März. Zürich, Chem. Lab. der Univ. Groningen. Anorg.-chem. Lab. der Kgl. Univ.) E. RONA.

Fritz Ephraim, Über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Säuren und deren Ammoniakaten. (V. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.) (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 402; C. 1921. I. 803.) Vf. hat für die Salze aromatischer Sulfosäuren mit kleinvolumigen Metallen (Ni, Co, Cu, Cd, Zn) folgende Beziehung zwischen Konst. u. Löslichkeit festgestellt: Die Salze sämtlicher Sulfosäuren, die an irgend einer Stelle des Moleküls durch Cl, Br oder NO₂ substituiert sind, gleichviel an welcher, gaben swl. NH₃-Additionsprod. Die NH₃-freien Salze sind bei ihnen in allen Fällen leichter l., als die Ammoniakate. Alle Sulfosäuren, die diese Substituenten nicht besitzen, auch solche, die andere saure Reste, z. B. OH, COOH oder eine zweite SO₃H-Gruppe enthalten, geben (mit einer merkwürdigen Ausnahme, der *1,2-Xylol-4-sulfosäure*) sl. Salzammoniakate; zum mindesten sind die Ammoniakate leichter l., als die NH₃-freien Salze. Die zuerst genannten wl. Ammoniakate entstehen aus der betreffenden Säure mit einer ammoniakal. Metallsalzlgg. Die Löslichkeit des Ammoniakates nimmt meist in der Reihenfolge Ni < Cu < Cd < Zn zu, d. h. in der gleichen, in der nach früheren Unterss. die Haftfestigkeit des NH₃ am Metall abnimmt. Man kann die genannten Regeln zur Reinigung von substituierten Monosulfosäuren und zur Trennung von Mono- und Disulfosäuren benutzen. Bei den Salzen der Carbonsäuren liegen die Verhältnisse oft umgekehrt. Auch *Hexamminkobaltchlorid* erwies sich als vorzügliches Fällungsmittel in allen Fällen, wo die Ammoniakate der zweiwertigen Metalle Ndd. ergeben, aber auch noch in vielen anderen. Die weniger hochwertigen Kobaltlake zeigen nur mäßige Fällungswrkg. Die *Dinitrotetramminkobaltisalze* fallen selbst bei denjenigen Säuren nicht aus, die sonst die schwerstl. Salze gaben. Eine Ausnahme bot ein Deriv. der Naphthalin-β-sulfosäure.

Versuche. *1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfosäure.* Ohne NH₃ mit NiCl₂, CuCl₂, CdCl₂, u. ZnCl₂ keine Ndd. Ammoniakate: Ni- u. Cd-Salz wl. Körner, Cu-Salz. Nadeln, leichter l., Zn-Salz zll. — *1,5-Nitronaphthalinsulfosäure.* Ohne NH₃ kein Nd. Ammoniakate: Ni-Salz. Nadeln und Körner, Cu-Salz Nadeln, Cd-Salz zll. Körner, Zn gibt in mittlerer Verb. keinen Nd. — *1,3-Dinitro-2,4-xylol-5-sulfosäure.* Ohne NH₃ kein Nd. Ammoniakate: Ni- u. Cd-Nadeln, Cu- u. Zn-Blättchen. — *1,3-Dinitro-2-toluol-5-sulfosäure.* Schon ohne NH₃ in k. W. zwl. Salze; auch die Ammoniakate sind in h. W. zll. — *1,2-Dichlor-5-nitrobenzol-4-sulfosäure.* Ohne NH₃ kein Nd., mit NH₃ starke Ndd. von Nadeln. Ni-Salz fast weiß, Cu-Salz schön violett. — *1,4-Dichlorbenzol-2-sulfosäure.* Ohne NH₃ kein Nd. Ammoniakate: Ni-, Cu- u. Cd- swl. Prismen, Zn-Salz Nadeln, Ni-Salz weiß. — *1,5-Chlornaphthalin-*

sulfosäure. Schon die NH_3 -freien Salze sind swl. und fast weiß. Ammoniakate: Ni-Salz Körner, die anderen Blättchen, Cu-Salz violett. — *1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure*. Ammoniakate: Ni- u. Cd-Salz Nadeln, Cu-Salz Pulver, Zn-Salz zll. — *1-Nitro-3-chlorbenzol-6-sulfosäure*. Ammoniakate: Nur aus ziemlich konz. Lsg. Zn-Salz ll., Ni- u. Cd-Salz Nadeln, Cu-Salz Blättchen. — *1,3-Dinitro-6-chlorbenzol-5-sulfosäure*. Ammoniakate: Nadeln, Cu-Salz rotviolett, Ni-Salz gelbgrün. — *1-Nitro-3-toluol-6-sulfosäure*. Ammoniakate: nicht swl. — *1-Nitro-4-toluol-3-sulfosäure*. Ni-Ammoniakat violette Nadeln, die anderen krystallisieren erst nach längerer Zeit, jedoch reichlich. — *Dibrom- β -naphthalinmonosulfosäure*. Schon ohne NH_3 sehr dicke Ndd. oder Gele. Ammoniakate dicke, schleimige Ndd. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ gibt mit allen genannten Säuren, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ nur mit einigen Ndd., Carbonatotetraminkobaltinitrat nur mit Dibrom- und Nitronaphthalin- β -sulfosäure schleimige Ndd., mit 1,3-Dinitro-6-chlorbenzol-5-sulfosäure rote Nadelbüschel.

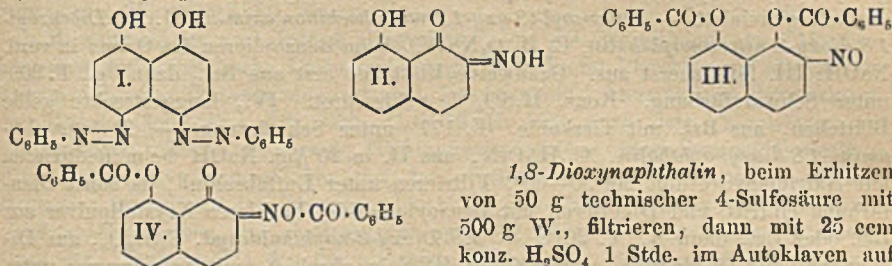
1,3-Xylol-4-sulfosäure, *Benzolsulfosäure*, *m- u. p-Sulfobenzoesäure*, *1,3-Xylol-5-sulfosäure*, *Naphthalin-1-sulfosäure*, *1-Oxynaphthalin-5- u. -4-sulfosäure* u. *Phenol-sulfosäure* geben weder mit, noch ohne NH_3 Ndd. mit NiCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 u. ZnCl_2 . $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ gibt nur mit *1,3-Xylol-5-sulfosäure*, *Naphthalin-1- und 2-sulfosäure* und *6-Oxynaphthalin-2-sulfosäure*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$, nur mit den beiden letzteren Ndd. — *1,2-Xylol-4-sulfosäure*. Ni-Salz ll., Cu-Salz aus konz. Lsg. nach einigen Minuten. Ammoniakate. Ni-Salz quadratische, Cu-Salz rhombische Blättchen. — *Naphthalin-2-sulfosäure*. Die einfachen Salze sind swl., die Ammoniakate leichter l. Diese Säure gibt als einzige dieser Gruppe Ndd. mit Purpurekobaltsalz und mit Carbonatotetraminkobaltinitrat, mit Croceokobaltsalz gibt selbst diese Säure keinen Nd. Auch die *6-Oxynaphthalin-2-sulfosäure* gibt reichliche Ndd. der einfachen Salze, die Ammoniakate sind leichter l. Gibt auch mit Carbonatotetramin-salz und als einzige sogar mit Croceosalz einen Nd.

Alle untersuchten *Di- und Trisulfosäuren* geben weder mit, noch ohne NH_3 Ndd. mit Ni-, Cu-, Cd- oder Zn-Chlorid, ebensowenig mit Carbonatotetramin- oder Purpurekobaltsalz. Hexamminkobaltchlorid gibt Ndd. mit *1,3,7- und 1,3,6-Nitronaphthalindisulfosäure*, *Brom- β -naphthalindisulfosäure*, *1,6-, 1,5- und 2,7-Naphthalindisulfosäure*, *2,6-Dinitrobenzol-1,4-disulfosäure*, *2-Naphthol-6,8-disulfosäure* (G-Salz), *2,3,6,8-Chlornaphthalintrisulfosäure* und *1,3,5,7-Nitronaphthalintrisulfosäure*; keine Ndd. mit *1-Benzoe-3,5-disulfosäure*, *2-Naphthol-3,6-disulfosäure* (R-Salz), *Benzol-m-disulfosäure*, *1,3,6-Naphthalintrisulfosäure* und *1,3,6,8-Chlornaphthalintrisulfosäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 965—73. 7/5. [4/2.] Bern, Chem. Inst. d. Univ.)

— POSNER.

Gustav Heller und Hugo Kretschmann, Über 1,8-Dioxynaphthalin. Während Dioxynaphthaline meist beständig sind, ist 1,8-Dioxynaphthalin es nicht. Selbst im verschlossenen Gefäß bei Lichtausschluß wird es allmählich grau, schließlich schwarz. Reinst. erfolgt am besten durch Erhitzen nach D. R. P. 67 829 von 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, die gleichfalls zersetzlich, mit verd. H_2SO_4 im Autoklaven auf 150° . Die Einw. von diazotiertem Anilin führt in mineralsaurer Lsg. zum Eintritt eines Azoresstes. In essigsaurer Lsg. entstehen 10%, in sodaalkal. Lsg. $7\frac{1}{3}\%$ alkaliunl. Nebenprod., darunter ein Diazofarbstoff, sonst derselbe wohl in 4-Stellung kuppelnde Monoazofarbstoff. Ein alkaliunl. Disazofarbstoff, vermutlich I., bildet sich nicht glatt beim Kuppeln mit 2 Mol. diazotiertem Anilin in essigsaurer Lsg.; in sodaalkal. Lsg. entsteht neben dem erwähnten Monoazofarbstoff ein schwer trennbares Gemisch, dessen Red. und Benzoylierung auf einen isomeren Disazofarbstoff schließen läßt. 4-Benzolsulfosäureazo-1,8-dioxynaphthalin, der einfachste Typus der sog. Chromotrope, wird in mineralsaurer Lsg. glatt erhalten; färbt Wolle tief kirschrot, alaungebeizte blautichiger und chromebeizte dunkelbraun; kuppelt

in sodaalkal. Lsg. mit 1 Mol. diazotiertem Anilin zu einem in W. l. Farbstoffgemisch, ebenso in essigsaurer Lsg. zu einem nicht einheitlichen Gemisch, das hauptsächlich aus 4,5-Disazofarbstoff besteht. Red. der Azokörper führt zum 4-Amino-1,8-dioxynaphthalin und zum 4,5-Diamino-1,8-dioxynaphthalin, in Form der Benzoylderiv. isolierbar. — Ein Nitrosoderiv. des Dioxynaphthalins ist als Chinoxin II. aufzufassen, eine zweite Nitrosogruppe ließ sich nicht einführen. Es gibt beim Benzoylieren neben der farblosen Verb. III. die gelbe IV. Der Aldehyd des Dioxynaphthalins ließ sich nach GATTERMANN gewinnen, aber nur mit 20% Ausbeute. — Dioxynaphthalin gibt eine zersetzliche Dibromverb., mit Dimethylsulfat 1,8-Dimethoxy-naphthalin.



I. 1,8-Dioxynaphthalin, beim Erhitzen von 50 g technischer 4-Sulfosäure mit 500 g W., filtrieren, dann mit 25 cem konz. H_2SO_4 1 Stde. im Autoklaven auf 150° . Dunkler Kuchen, zum Teil lange, farblose Nadeln, aus h. W. beim Einleiten von CO_2 farblos, F. 140° , wl. in k. W., leichter in h. W., Ä., Bzl.; goldgelb l. in konz. H_2SO_4 . — 4-Benzolazo-1,8-dioxynaphthalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, in A. mit 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid bei Ggw. von Salzsäure; erst Tieftrotfärbung, dann Abscheidung des metallglänzenden, voluminösen Farbstoffs. Aus Eg. feine Nadeln ohne deutlichen F., aus A. dunkle Aggregate mit grünlichem Schimmer, F. 185° , bei weiterem Umkrystallisieren Sintern gegen $220-230^\circ$, ohne bis 260° zu schmelzen; l. in verd. Alkali kirschrot. — 4,5-Disazobenzol-1,8-dioxynaphthalin, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, beim Zufießen einer Lsg. von Dioxynaphthalin und Na_2CO_3 in W. zu einer mit Eg. und Natriumacetat versetzten Diazolsg. als dunkelbraune Fällung, mit verd. NaOH gewaschen, F. ca. 238° (vorheriges Sintern), nach dem Umkrystallisieren aus A. und dann Eg. Konz. H_2SO_4 löst violettblau. — Bei Kupplung in sodaalkal. Lsg. entsteht kein einheitlicher Farbstoff; das Prod. wurde mit Alkali, dann mit h. A. ausgezogen, in alkal. Lsg. mit Natriumhydrosulfit reduziert und dann benzoiliert, wobei gelbbraune Krystallkörner resultierten aus Eg., F. ca. 268° , gegen 250° Dunkelfärbung, gegen 260° Sintern. Da die Verb. mit keiner der folgenden Benzoylverbh. identisch ist, muß ein isomerer Disazofarbstoff in dem Kupplungsprod. enthalten sein. — 4-Benzol-sulfosäureazo-1,8-dioxynaphthalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, beim Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure in saurer Lsg., wie oben. Rotbraune Nadeln, wl. in Eg. und Aceton, mäßig aus w. W. und Zugabe von konz. HCl , braunschwarze Nadeln, l. in verd. Alkali weinrot, in konz. H_2SO_4 stahlblau. Gibt bei weiterem Kuppeln mit diazotiertem Anilin in sodaalkal. Lsg. dunkelbraune Lsg., aus der konz. HCl schwarzen Farbstoff, in h. W. bronzefarben l., fällt; Ausfärbungen auf ungebeizter u. gebeizter Baumwolle ähnlich der des Monoazofarbstoffs, nur schwächer. Red. mit Natriumhydrosulfit und Benzoylierung ergab Verbh. vom F. 236° u. 263° . — Beim Kuppeln in essigsaurer Lsg. entsteht gleichfalls kein einheitlicher Farbstoff, der N-Best. zufolge Mono- und Disazofarbstoff. Die Ausfärbungen ergaben auf gebeizter und ungebeizter Wolle ziemlich gleichstarkes Dunkelbraun. — Tribenzoyl-4-amino-1,8-dioxynaphthalin, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, aus Benzolazodioxynaphthalin mit 4 Mol. Ätznatron in 25% Lauge und 3 Mol. Natriumhydrosulfit bei $60-70^\circ$, wobei fast alles sich löst; Filtrat mit Benzoylchlorid u. NaOH k. geschüttelt. Aus Bzl., dann Eg. grauweiße

Blättchen, F. 236°, auch aus dem Benzolsulfosäureazofarbstoff erhältlich; das freie Amin zu isolieren, scheiterte an der leichten Oxydierbarkeit. — *Tetrabenzoyl-4,5-diamino-1,8-dioxy-naphthalin*, $C_{38}H_{20}O_6N_2$, analog aus dem Disazofarbstoff; Prod. mit Bzl. ausgezogen; aus Eg. mit Tierkohle farblose, verwachsene Nadeln, F. 246° (Zers. unter Dunkelfärbung). — *(8-Oxy-1,2-naphthochinon)oxim-2* (II.), aus Dioxynaphthalin in 60-facher Menge W., wenig Soda, 1 Mol. Natriumnitrit und Ansäuern bei 0° mit Essigsäure; nach 4 Stdn. abgesaugt. Bräunlichgelbe Nadeln aus Bzl.; färbt sich von 170° an dunkel, zers. sich gegen 183° plötzlich unter Entbindung dunkler Dämpfe, verpufft bei raschem Erhitzen. Sodalg. löst gelb, freies Alkali rötlich-gelb, HCl orangerot, konz. H_2SO_4 kirschrot, die Lsg. in A. färbt Eisenchlorid dunkelbraunviolett. — *Dibenzoyl-(8-oxy-1,2-naphthochinon)oxim-2* (III.) u. *Dibenzoyl-1,8-dioxy-2-nitrosophthalin*, $C_{24}H_{16}O_6N$ (IV.), beim Benzoylieren des Oxims in verd. NaOH; III. fällt zuerst aus. Grauweiße Blättchen erst aus Bzl., dann Eg., F. 203° unter Schwarzfärbung. Konz. H_2SO_4 löst kirschrot. IV., langgestreckte gelbe Blättchen, aus Bzl. mit Tierkohle. F. 177° unter Schwärzung. — *Tribenzoyl-2-amino-1,8-dioxy-naphthalin*, $C_{31}H_{21}O_5N$, aus II. in 20%ig. NaOH beim Reduzieren mit Natriumhydrosulfit bei 50–60°, Filtrieren unter Luftabschluß, da sonst Blaufärbung eintritt, und Digerieren mit Benzoylchlorid. Farbloses Krystallpulver aus Bzl. oder Eg., dann A., F. 201°. — *1,8-Dioxy-2-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_3$, aus Dioxynaphthalin, Chlorzink, wasserfreier HCN in absol. Ä. mit Salzsäuregas unter Eiskühlung. Nach 2 Tagen wurde filtriert, das rückständige Aldimid mit W. gespalten, der Aldehyd aus h. W. unkrystallisiert. Ausbeute ca. 20%. Färbt sich von 110° ab grün, allmählich dunkler, ist bei 170° schwarz. Konz. H_2SO_4 löst gelbbraun, bei längerem Stehen grün. In A. mit Eisenchlorid olivgrüner, flockiger Nd. — *1,8-Dioxy-2-naphthaldehydphenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, aus dem Aldehyd in 50% Eg. im Wasserbade. Aus Eg. bei Zusatz von etwas W., schm. bei 285° noch nicht, l. in Soda violett, in konz. H_2SO_4 gelbbraun, gelbrot in A. — *Dibrom-1,8-dioxy-naphthalin*, $C_{10}H_6O_2Br_2$. Aus Chlf. sternförmig verwachsene Nadeln; bei 130° Dunkelfärbung, gegen 150° entweichen hellbraune Dämpfe unter Schwärzung, ll. in organischen Mitteln, auch in Soda, dabei bald Braunfärbung. In W. swl., in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen rotviolett. Eg.-Lsg. gibt mit Eisenchlorid olivgrüne Flocken. — *1,8-Dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_2$, aus Dioxynaphthalin, in Ggw. von W., calcinierter Soda beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Erwärmen auf 40°, F. 50°. Farblose Blättchen aus w. PAc., im allgemeinen ll., auch aus h. W. Konz. H_2SO_4 löst goldgelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1098–1107. 5/5. [21/3.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

BENARY.

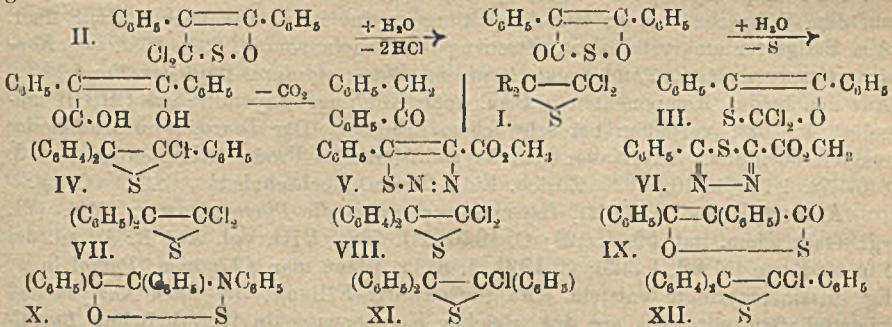
Wilhelm Wislicenus und Herbert Weitemeyer, Über die Reduktion des Fluorenoxalesters. Fluorenoxalester liefert in Ä. mit Al-Amalgam und wenig W. *Fluorenoxyessigester*, $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_4)_2CH \cdot CH(OH) \cdot COOC_2H_5$. Nadeln aus Bzl., F. 84°; sl. in Ä., ll. in A. Liefert beim Kochen mit alkoh. NaOH [neben wenig freier Fluorenoxyessigsäure (? farblose Kryställchen)] *Diphenylenacrylsäure* (*Dibenzofulven-carbonsäure*), $C_{15}H_{10}O_2 = (C_6H_4)_2C : CH \cdot COOH$. Gelbe Nadeln aus Bzl. oder Ä., swl. in W., l. in A., Chlf. und Eg., F. 222–223° unter Vertiefung der Farbe, l. in Sodalg. unter Entfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 978–79. 7/5. [15/2.] Tübingen, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Jh. Martinet, Über die Wanderungen der Sulfogruppe in aromatischen Molekülen. Die Sulfogruppe geht beim Anthrachinon zunächst nach α , dann nach β . Man muß die Schnelligkeit der Einführung der Sulfogruppe nach α und die Schnelligkeit der Umwandlung des α -Substitutionsprod. in die β -Verb. betrachten. Sulfoniert man Anthrachinon in Abwesenheit aller fremden Stoffe, so erfordert die Einführung der SO_3H -Gruppe ziemlich hohe Temp. Bei dieser Temp. ist die Einführung der SO_3H -Gruppe nach α von derselben Größenordnung wie die Umwand-

lung der α - in die β -Verb., so daß man praktisch nur die β -Säure erhält. Um die α -Verb. zu erhalten, muß man einen Katalysator finden, der die Sulfonierungstemp. herabsetzt, ohne die Schnelligkeit der Umwandlung zu beeinflussen. Das tut Hg. Praktisch erhält man die α -Säure bei niedrigerer Temp. in Ggw. von Hg. Ist diese Erklärung richtig, so läßt sich erwarten, daß isolierte α -Säure sich durch Hitze in β -Säure umwandeln läßt, und daß, wenn man Temp.- und Konzentrationsbedingungen der B. von β -Säure entsprechend wählt, man auch bei Ggw. von Hg β -Säure erhalten muß. Durch Arbeiten mit A. ROUX wurde das bestätigt. Um die 1,5-Disulfosäure zu erhalten, muß man nicht nur die Temp. erhöhen, sondern muß auch gleichzeitig die Menge SO_3 vermehren. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 25. 49-51. 1/4. Besançon.) SÜVERN.

H. Staudinger und Joseph Siegwart, *Über die Einwirkung von Thiosäurechloriden auf aliphatische Diazoverbindungen.* Während Phosgen auf aliphatische Diazoverbb. nur langsam einwirkt (vgl. STAUDINGER, ANTHES und PFENNINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1939; C. 1916. II. 886) setzt sich Thiophosgen mit Diazomethan, Phenyl-, Diphenyl-, Diphenyldiazomethan, Phenylbenzoyldiazomethan, Diazoessigester weit energischer um, doch verläuft die Rk. nicht nach demselben Schema. Die erwarteten Thiosäurechloride $\text{R}_2\text{CCl}\cdot\text{CS}\cdot\text{Cl}$ wurden nicht erhalten. Diphenyldiazomethan und Diphenyldiazomethan bilden mit Thiophosgen Abkömmlinge des Äthylensulfids von der allgemeinen Formel I., die beim Erwärmen leicht S abspalten und in die entsprechenden Deriv. des Dichloräthylens übergehen. Die Chloratome der Äthylensulfidverb. sind merkwürdigerweise weder durch Behandeln mit W. und Alkalien, noch mit Anilin austauschbar. Ganz anders verhält sich Phenylbenzoyldiazomethan gegenüber Thiophosgen. In diesem Falle entsteht kein Äthylensulfidderiv., sondern unter Abspaltung von N eine schwefelhaltige Verb. der Formel II. In dieser sind die Chloratome sehr reaktionsfähig u. können gegen O u. Aminogruppen ausgetauscht werden. Mit Alkali wird die Verb. unter S- und CO_2 -Abspaltung glatt in Desoxybenzoin im Sinne folgender Gleichung umgewandelt:



Daraus ergibt sich, daß die Verb. nicht die isomere Formel III. besitzen kann, weil sie bei dieser Behandlung in Thiobenzoin übergehen müßte. Thiobenzoylchlorid reagiert mit Diphenyldiazomethan wie Thiophosgen und liefert Triphenylchloräthylensulfid (IV.). Mit Diphenyldiazomethan entsteht zwar ebenfalls ein Äthylensulfidderiv., das jedoch beim Erwärmen keinen S, sondern fast quantitativ HCl abspaltet und in eine Verb. übergeht, deren Konst. noch nicht genauer untersucht worden ist. Thiobenzoylchlorid und Diazoessigester liefern nicht den von WOLFF (LIEBIGS Ann. 333. 1; C. 1904. II. 779) beschriebenen Phenylthiodiazolcarbonester (V.), sondern eine Reihe von Reaktionsprodd., von denen eins gefaßt werden konnte; es ist obiger Verb. isomer. Vff. vermuten, daß ihm die Konst. VI. zukommt.

Experimentelles. Mit **Anthes** und **Sieglwart**. α, α -Diphenyl- β -dichloräthylensulfid (VII). Diphenyldiazomethan in PAe. werden unter Kühlung mit einer Lsg. von CSCl_2 in PAe. versetzt. Aus viel PAe. oder h. A. umkrystallisiert, Nadeln vom F. 89–90°. Erst bei längerem Erhitzen auf 100° oder kurzem Erhitzen auf 160° wird S unter B. von *Diphenyldichloräthylen* (F. 80°) abgespalten.

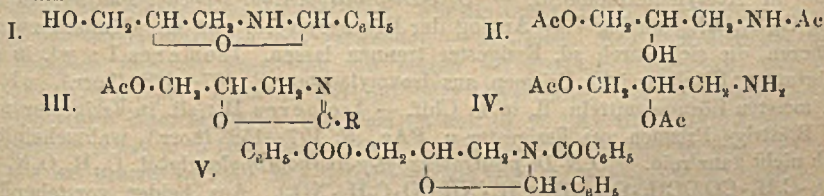
Mit **H. Bommer** und **J. Sieglwart**. *Diphenyldichloräthylensulfid* (VIII). Aus äquimolekularen Mengen Diphenyldiazomethan und CSCl_2 in PAe. Aus CS_2 -Lsg. mit PÄe. gefüllt; Nadelchen vom F. 97°. Die Verb. ist sehr zersetzlich. Schon bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemp. spaltet sie S ab. *Diphenyldichloräthylen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{CCl}_2$, erhält man durch Kochen des Sulfids mit Eg. oder CH_3OH . Hellgelbe Nadelchen vom F. 129–130°.

Mit **O. Gerhardt**. *Kondensationsprodukt aus Pherylbenzoyldiazomethan und Thiophosgen* (Formel II). Aus den beiden Komponenten in absol. Ä. Farblose Krystalle, F. 55–57°, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. *Verb.* IX. Aus dem Chlorid und W. oder A. Farblose Krystalle aus CH_3OH , F. 76–78°. *Verb.* X. Aus dem Chlorid und Anilin. Krystalle aus CH_3OH , F. 129–130°. — *Triphenylchloräthylensulfid* (XI). Aus Diphenyldiazomethan und Thiobenzoylchlorid in PAe. Farblose Krystallmasse, F. 70–71°, sl. in Ä., wl. in PAe. Durch Erhitzen auf 100° entsteht daraus unter HCl-Abspaltung eine *Verb.* der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}$ (möglicherweise *Diphenylbenzothiophen*), F. 114–115°. Ausbeute 2 g aus 4 g Sulfid, ll. in h. Aceton. Mit A. entstehen 2 Prodd., der Körper vom F. 114° und eine höher schmelzende, in A. l. *Verb.*, die noch nicht näher untersucht ist. Anilin spaltet aus dem Äthylensulfidderiv. HCl ab unter B. eines N- u. Cl-freien Körpers vom F. 184–185°, der ebenfalls noch nicht genauer untersucht ist. — *Diphenylenphenylchloräthylensulfid* (XII). Aus Thiobenzoylchlorid und Diphenyldiazomethan in absol. Ä. Aus CS_2 und PAe. umkrystallisiert; farblose Nadeln. F. 125–126°. — *Diphenylenphenylchloräthylen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht aus dem Sulfid durch 2-stdg. Erhitzen auf ca. 150–180°. Aus PAe. schwach gelbe Krystalle vom F. 119 bis 120°. Diphenylenphenylchloräthylensulfid geht bei längerem Erwärmen mit A. auf dem Wasserbade unter HCl-Abspaltung in eine in A. swl. *Verb.* $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}$ über. Aus Essigester umkrystallisiert, citronengelbe Nadeln vom F. 237–238°. — *Kondensationsprodukt aus Thiobenzoylchlorid und Diazoessigsäuremethylester* (Formel VI). Aus den beiden Komponenten in PAe. unter Kühlung. Krystalle; aus CH_3OH umgelöst, F. 102°; verpuffen bei schwachem Erhitzen. Der *Diazoessigsäureäthylester* reagiert ebenfalls, liefert aber kein krystallisierendes Prod. (Helv. chim. Acta 3. 840–52. 1/12. [16/10.] 1920. Zürich. Eidg. Techn. Hochschule.) **OBLE.**

A. Angeli und **C. Lutri**, *Untersuchungen über die Pyrrolschwarze*. VII. (VI. vgl. Gazz. chim. ital. 50. I. 128; C. 1920. III. 768. VIII. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 420; C. 1921. I. 813.) Wenn man *Chinon* u. *Pyrrol* in w. Eg. zusammenbringt, entsteht eine tief schwarze Fällung, die nach Analyse und Eigenschaften mit dem aus den gleichen Komponenten in w. erhaltenen *Pyrrolschwarz* offenbar identisch ist. Über die Konst. der *Verb.* läßt sich noch nichts sagen. Die Vf. haben auch die Einw. des gewöhnlichen *Nitrosophenols* auf *Pyrrol* untersucht. In Eg. entsteht auch hier eine tief schwarze Fällung, aber langsamer als beim *Chinon*. Zers. sich, ohne zu schm., unter Abgabe von Pyrroldämpfen. Nach den Analysen könnte es sich um eine *Verb.* $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_6$ oder $\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_6$ handeln, d. h. es wären 2 Moleküle *Pyrrol* mit 4 Molekülen *Nitrosodiphenol* unter Wasserabspaltung (und vielleicht Oxydation) zusammengetreten. Die alkal. Lsg. gibt beim Kochen mit Zinkstaub eine farblose Lsg., die an der Luft oder bei Zusatz von H_2O , wieder schwarz wird. — Auch *Chinonimin* u. *Chinondiimin* liefern mit *Pyrrol* tiefgefärbte Prodd. (Gazz. chim. ital. 51. I. 31–34. Januar 1921. [Oktober 1920.]) **POSNER.**

Max Bergmann, Erwin Brand und Ferdinand Dreyer, *Synthese von α , β -Diglyceriden und unsymmetrischen Triglyceriden*. Um bei der Darst. gemischter Glyceride (vgl. E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1589. 1621; C. 1920. III. 825. 829) die drei Hydroxyle des Glycerins zu differenzieren, müssen in dem Ausgangsmaterial zwei zunächst verdeckt sein und erst im weiteren Gang der Synthese schrittweise frei gelegt werden. Die Vff. gehen daher vom *2-Phenyl-5-methyloloxazolidin* (I.) aus, das zunächst verestert wird. Spaltet man dann durch Säuren Benzaldehyd ab, so entsteht das Deriv. des γ -Aminopropylenglykols (II.), welches einen Säurerest am O und einen am N enthält. Will man ein gemischtes Diglycerid darstellen, so führt man einen zweiten Säurerest in das freie OH dieser Verb. ein und tauscht dann den Säureamidkomplex gegen OH aus (mit PCl_5 , A., verd. HCl u. dann mit salpetriger Säure über Imidchlorid, Imidoäther und Aminoverb.). Will man ein homogenes Diglycerid haben, so kann man das Acyl der Amidgruppe durch intramolekulare Umlagerung nach dem sekundären OH verschieben (mit PCl_5 , H_2O und verd. HCl über Imidchlorid u. cyclischem Iminoäther III.). Versucht man bei letzterem Verf., aus dem Hydrochlorid des zweifach veresterten Aminopropylenglykols (IV.) die freie Base herzustellen, so wandert die mit dem sekundären OH veresterte Acylgruppe wieder vom O zum N, und man erhält die Verb. II. zurück. Um dies zu vermeiden, muß man auf das Hydrochlorid von IV. NaNO_2 in stark essigsaurer Lsg. einwirken lassen. In die hierbei entstehende dritte OH-Gruppe kann man ein neues Acyl einführen und zu einem α . Triglycerid gelangen. Um dessen Struktur sicher zu stellen, benutzt man die opt.-akt. Form des homogenen Diglycerids, $\text{AcO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OAc})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, mit der man das Triglycerid ebenfalls opt.-akt. erhält, indem man das O,O'-Diaeylamino-propylenglykol (IV.) als chinasaures Salz in reiner l-Form gewinnt.

In vorliegender Arbeit werden zur Acylierung zunächst Benzoesäuren und Essigsäure benutzt, doch ist das Verfahren auch schon mit Erfolg für die Synthese von Glyceriden der natürlichen Fettsäuren verwendet worden. Auf dem zuletzt beschriebenen Wege werden sich vielleicht auch opt.-akt. Fette gewinnen lassen. Für die α,β -Diglyceride mit zwei verschiedenen Säureresten konnte die Struktur durch Vergleich der daraus erhältlichen Triglyceride sichergestellt werden. Auch ein dreifach gemischtes Triglycerid wurde dargestellt. Ein α,β -Diglycerid mit zwei gleichen Säureresten wird auch erhalten, wenn man das Aminopropylenglykol erschöpfend acyliert, das Acyl am N entfernt und die NH_2 -Gruppe mit HNO_2 gegen OH austauscht. Auch die Struktur des aus Benzaldehyd und Aminopropylenglykol entsprechenden *2-Phenyl-5-methyloloxazolidins* (I.) wird besonders bewiesen. Diese Verb. enthält zwei α . C-Atome. In der Tat entsteht bei der Dest. ein Gemisch zweier inaktiver Formen. Bei der Abspaltung von Benzaldehyd verschwindet ein Asymmetriezentrum und damit die Ursache dieser Isomerie. Auch die Synthese von α,α' -Diglyceriden mit gleichen (oder verschiedenen Säureresten dürfte sich mit Hilfe der Aldehydverb. des β -Aminopropylenglykols erreichen lassen. Zum Schluß geht BERGMANN auf die Arbeiten von GRÜN und WITKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 273. 290; C. 1921. I. 611. 612) kurz ein.



Versuche. (Mit Erwin Brand.) *2-Phenyl-5-methyloloxazolidin*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (I). Aus Aminopropylenglykol und Benzaldehyd mit etwas Essigester. Prismen, F. 75 bis 79°. Scheint ein Gemisch von Isomeren zu sein. Ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln außer PAc.; h. W. und Säuren zerlegen wieder in die Komponenten. — *O,N-Dibenzoat des 2-Phenyl-5-methyloloxazolidins*, $C_{24}H_{21}O_4N$ (V). Aus vorstehender Verb. in Chlf. mit Benzoylchlorid und Pyridin. Krystalle aus Essigester + PAc. F. 116—126°. Ist ein Gemisch zweier Isomeren, die sich aus Alkohol bei Ggw. von etwas $\frac{1}{10}$ -n. HCl trennen lassen: Isomeres I. Nadeln aus Essigester und PAc. F. 143° (korr.). — Isomeres II. Krystalle aus Essigester + PAc. F. 118° (korr.). Beide sind ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *O,N-Dibenzoyl- γ -aminopropylenglykol*, $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus beiden Formen vorstehender Verb. beim Schütteln mit konz. HCl und Ä. Sechsseitige Tafeln oder Nadeln aus verd. A., F. 109° (korr.), swl. in W., Ä., ll. in h. A., Chlf. und Eg. — *O,O',N-Tribenzoyl- γ -aminopropylenglykol*, $C_{34}H_{31}O_6N = C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Benzoylchlorid und Pyridin oder direkt aus Aminopropylenglykol. Krystalle, F. 113—114° (korr.), l. in A., Chlf., wl. in W. und Ä. *Salze des O,O'-Dibenzoyl- γ -aminopropylenglykols*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Das *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{18}O_4N$, entsteht aus dem O,N-Dibenzoylaminopropylenglykol mit PCl_5 und Zers. durch W. Nadelbüschel aus W., F. 203° (korr.) bei ziemlich raschem Erhitzen, zwl. in W. (bei 33° in ca 170 Tln.), zll. in Eg. und h. A. Liefert mit Alkalien nicht die zugehörige Base, sondern wieder die O,N-Dibenzoylverb. — *Nitrat*, $C_{17}H_{17}O_4N, HNO_3$. Nadel förmige Prismen, F. 185° (korr.) unter Zers., l. in 360 Tln. W. von 26°. — *Nitrit*, $C_{17}H_{17}O_4N, HNO_2$. Nadeln aus 50%ig. A. Zers. sich bei ca. 70° unter Schäumen zu einer gelben Fl. Zers. sich in h. wss. u. k. saurer Lsg. — *Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_4N, C_8H_8O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 187° (korr.) unter Zers., wl. in W. u. k. verd. A. — *Neutrales Oxalat*, $(C_{17}H_{17}O_4N)_2C_2O_4$, Nadelbüschel aus W., F. ca. 173° (korr.) bei ziemlich raschem Erhitzen, l. in 1170 Tln. W. von 33°. — *Saures Tartrat*, $C_{17}H_{17}O_4N, C_4H_6O_6$, Prismenartige Nadeln aus W. Zers. sich über 184°. — *Saures zuckersaures Salz*, $C_{17}H_{17}O_4N, C_6H_{10}O_6$. Nadeln aus W., F. ca. 174° unter Zers., zwl. in W., zll. in verd. A. — *Benzal-O,O'-dibenzoyl- γ -aminopropylenglykol*, $C_{24}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Prismen aus A., F. 72—73°. — *α, β -Dibenzoylglycerin*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2OH$. Aus dem Hydrochlorid des O,O'-Dibenzoyl- γ -aminopropylenglykols in 50%ig. Essigsäure mit $NaNO_2$. Farbloses Öl, wurde nicht ganz rein erhalten. Liefert mit p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin *α, β -Dibenzoyl- α' -p-nitrobenzoylglycerin*, $C_{24}H_{21}O_6N$, Krystalle aus CH_3OH , F. 114° (korr.). — *Opt.-akt. O,O'-Dibenzoyl- γ -aminopropylenglykol*. *Chinasaures Salz der l-Form*, $C_{24}H_{29}O_{10}N$. Nadeln aus A., F. 153° (korr.), ll. in W., zll. in A., swl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = -37,79$ in W. — *Hydrochlorid bei l-Form*, $C_{17}H_{18}O_4NCl$. Nadelbüschel aus W. + HCl, F. 179° (korr.), bei ca. 198° aufschäumen, $[\alpha]_D^{10} = -14,25$ in 50%ig. A. Liefert mit $NaNO_2$ *l- α, β -Dibenzoylglycerin*, aus dem *opt.-akt. α, β -Dibenzoyl- α' -p-nitrobenzoylglycerin*, $C_{24}H_{29}O_6N$, dargestellt wurde, Nadeln aus CH_3OH , F. 113,5—114° (korr.), ll. in Chlf., zwl. in A., swl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = -1,9$ in Acetylentetrachlorid. — *O,N-Di-p-nitrobenzoyl-2-phenyl-5-methyloloxazolidin*, $C_{24}H_{19}O_6N_3$ (analog V.). Analog der Dibenzoylverb. Ist ein Gemisch zweier Isomeren, die sich durch sd. Essigester trennen lassen. Isomeres I.: wl. in sd. Essigester. Flächenreiche Prismen aus Isoamylacetat, F. 207—208° (korr.), wl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in h. Chlf. — Isomeres II.: zll. in Essigester und A. Blättrige Prismen aus Essigester u. PAc., F. 157—159° (korr.), wahrscheinlich noch nicht ganz rein. — *O,N-Di-p-nitrobenzoyl- γ -aminopropylenglykol*, $C_{17}H_{15}O_6N_3 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO)OCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$. Aus beiden vorstehenden

Isomeren beim Erwärmen mit Essigester und konz. HCl. Nadeln aus Essigester, F. 139° (korr.), ll. in A., Chlf., wl. in Ä., swl. in W. — *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{16}O_8N_3Cl$. Mit PCl_5 . Viereckige Platten oder Nadelbüschel aus Eg. + Ä. oder W. + konz. HCl, zers. sich bei ca. 216° (korr.), ll. in W., zll. in h. A. und Eg., wl. in den meisten anderen Lösungsmitteln.

(Mit Ferdinand Dreyer.) α, γ -Dibenzoyl- β -p-nitrobenzoyl- γ -aminopropylenglykol. $C_{24}H_{20}O_7N_2 = (C_6H_5 \cdot COO)CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$. Aus O,N-Dibenzoylaminopropylenglyköl mit p-Nitrobenzoylchlorid u. Pyridin. Schief abgeschchnittene Prismen aus A., F. 154° (unkorr.), ll. in h. A. und h. Bzl., wl. in Ä., swl. in W. — *Salze des α -Benzoyl- β -p-nitrobenzoyl- γ -aminopropylenglykols*. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{16}O_8N_3 \cdot HCl$. Aus vorstehender Verb. mit PCl_5 und dann mit w. A. Mkr. Nadeln aus W., F. 205—206° (unkorr.) bei ziemlich raschem Erhitzen, ll. in h. Eg. u. A., wl. in Essigester. — *Nitrat*. Mkr. Nadeln oder Prismen. — *Saures Oxalat*. Prismatische Nadeln, zers. sich bei 197°, wl. in W., ll. in verd. A. — *O-Benzoyl-N-p-nitrobenzoyl- γ -aminopropylenglykol*, $C_{17}H_{16}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus vorstehendem Hydrochlorid mit NaOH. Krystalle aus Bzl., F. 128—129° (korr.), ll. in A., wl. in W. — *Hydrochlorid des α, β -Dibenzoyl- γ -aminopropylenglykols* (s. oben.) Aus dem Tribenzozat und PCl_5 . — *α -Benzoyl- β -p-nitrobenzoylglycerin*, $C_{17}H_{16}O_7N = (C_6H_5 \cdot COO)CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2OH$. Aus salzsaurem α -Benzoyl- β -p-nitrobenzoyl- γ -aminopropylenglykol in 50%ig. Essigsäure mit $NaNO_2$. Mkr. Nadeln oder kurze Prismen aus Essigester und PAe., F. 117—118° (korr.) nach vorheriger Sinterung; ll. in h. A. u. Bzl., swl. in Ä. und W. — *α -Benzoyl- α', β -di-p-nitrobenzoylglycerin*, $C_{24}H_{18}O_{10}N_4$. Aus vorstehender Verb. mit p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin, F. 122—123° (korr.). — *α, α' -Dibenzoyl- β -p-nitrobenzoylglycerin*, $C_{24}H_{18}O_8N = (C_6H_5 \cdot COO)CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2(OCO \cdot C_6H_5)$. Analog mit Benzoylchlorid. Nadeln ans Ä., F. 86 bis 87°. — *α -Acetyl- α' -benzoyl- β -p-nitrobenzoylglycerin*, $C_{19}H_{17}O_8N = (CH_3 \cdot COO) \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2(OCO \cdot C_6H_5)$. Aus α -Benzoyl- β -p-nitrobenzoylglycerin mit Acetylchlorid und Pyridin. Schwachgelbe Blättchen aus Essigester und PAe., F. 67—68°, ll. in Chlf. und Bzl., swl. in W. — *α -Benzoyl- β -2,4-dichlorbenzoyl- γ -benzoylaminopropylenglykol*. Aus O,N-Dibenzoyl- γ -aminopropylenglykol mit 2,4-Dichlorbenzoylchlorid u. Pyridin, F. unscharf 97—102°. Liefert mit PCl_5 das *Hydrochlorid des α -Benzoyl- β -2,4-dichlorbenzoyl- γ -aminopropylenglykols*. Krystalle aus A. und Ä., F. 170—172°, ll. in W. Liefert mit salpetriger Säure das ölige *α -Benzoyl- β -2,4-dichlorbenzoylglycerin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 936—65. 7/5. [21/1.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.)

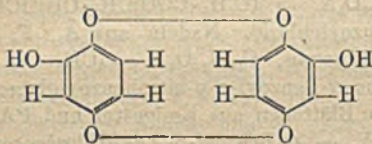
POSNER.

L. J. Curtman und D. Hart, *Darstellung und Eigenschaften einiger Harnsäuresalze*. Die Unters. ist zunächst veranlaßt durch die Beobachtungen über die quantitative Fällbarkeit von Harnsäure durch ein Zn-Salz (MORRIS, Journ. Biol. Chem. 25. 205; C. 1916. II. 1075) oder ein Ni-Salz (CURTMAN u. LEHRMAN, Journ. Biol. Chem. 36. 157; C. 1919. II. 397) und überschüssiges Na_2CO_3 . $KHC_5H_2O_8N_4$ wurde nach dem Verf. von BEHREND und ROOSEN mit geringen Änderungen hergestellt. Es ergab sich, daß Umkrystallisieren aus h. W. zu geringerer Reinheit infolge hydrolytischer Dissoziation führt. Für die Darst. der folgenden Salze wurde daher das umkrystallisierte Salz verwendet. — *Zn-Salze*. Aus neutraler wss. Lsg. des K-Salzes fällt mit Zn-Acetat, am besten bei starkem Überschuß, das Salz $ZnC_5H_2O_8N_4 \cdot 2H_2O$. Auch in Pyridin- oder Glycerinlsg. von Harnsäure wurden mit Zn-Acetat Ndd. erhalten. Das Salz ist unl. in W., A., CH_4O , Ä., Aceton und Essigsäure, etwas l. in HCl, verd. HNO_3 , NaOH und NH_4OH , wl. in wss. Lsg. von NH_4Cl , am besten in Lsg. von NH_4Cl + NH_4OH , ll. in konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 (Entw. von NO_2). — *Ni-Salze*. Aus wss. Lsg. des K-Salzes fällt durch un-

zureichende Mengen Ni-Acetat kein Nd., erst, wenn die Lsg. mit K_2CO_3 eben alkal. gemacht wird, fällt ein grüner Nd., der erst durch Zusatz einer bestimmten Menge K-Acetat filtrierbar wird. Zus. $NiC_6H_7O_2N_4 \cdot NiCO_3 \cdot 2H_2O$. Durch überschüssiges Ni-Acetat entsteht in der wss. Lsg. des K-Salzes ein Nd. von der Zus. $Ni(C_6H_7O_2N_4)_2 \cdot xH_2O$. Die Salze verhalten sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie die Zn-Salze. In Pyridin- und Glycerinlsgg. von Harnsäure gibt Ni-Acetat keine Ndd. — *Cu-Salze*. Mit Cu-Acetat entsteht sowohl in der wss. Lsg. des K-Salzes wie in Pyridinlsg. von Harnsäure das Salz $7CuC_6H_7O_2N_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$, mit $CuSO_4$ und dem K-Salz $5Cu(C_6H_7O_2N_4)_2 \cdot 2CuO \cdot 20H_2O$. In Glycerinlsg. von Harnsäure gibt Cu-Acetat einen grünen, allmählich braun werdenden Nd. Die Salze sind unl. in W., A, CH_2O , Ä., Aceton, Essigsäure und NH_4OH ; in verd. HCl oder H_2SO_4 entsteht grüne, bezw. hellblaue Lsg. neben weißem Nd. (Harnsäure?). Bei Behandlung mit NaOH werden die grünlichbraunen Ndd. weiß, die überstehende Lsg. bleibt farblos. (Journ. Biol. Chem. 46. 599—613. Mai. [17/3.] New York, College of the City; ROOSEVELT Hosp.) SPIEGEL.

E. Löger, *Die Konstitution der Alkaloide der Chinarinde und ihre Synthese*. Fortsetzung früherer Ausführungen (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 274; C. 1921. 1. 1000). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 321—28. 16/4.) RICHTER.

Wilhelm Eller, *Künstliche und natürliche Huminsäuren*. Die prozentische Zus. der durch Oxydation von Brenzcatechin, Chinon oder Hydrochinon erhaltenen synthetischen Huminsäuren weist auf die Formel $C_6H_4O_3$ hin. Die aromatische Natur dieser Säuren wird durch ihr Verh. gegen Cl (Auftreten von Chloranil) und bei der Nitrierung (B. von Nitroprodd.) erwiesen. Es liegen Analogien vor, daß möglicherweise nicht mehr als 2 Mol. des Oxychinons, $C_6H_4O_3$, sich zur Huminsäure zusammengeschlossen haben, so daß für diese als vorläufig möglich nebenst. Formel angenommen werden kann, die es verständlich macht, daß die Huminsäuren aus allen 3 Prodd. die gleiche Struktur haben könnten. Die Formel enthält allerdings keinen Furankern, der



von MARCUSSON angenommen wird; doch wäre es ja möglich, daß bei der Zersolcher Gebilde sich erst ein Furanring bildet. Andererseits bleibt abzuwarten, ob die rein qualitative Rk. mit dem Fichtenspan einwandfrei auf Furankörper hinweist. — In den physikalischen Eigenschaften zeigen natürliche und synthetische Huminsäuren ganz außerordentliche Ähnlichkeit; wo kleine Differenzen auftreten, handelt es sich lediglich um Nuancen, die leicht daraus erklärlich sind, daß die Naturstoffe stets Salze u. andere Verunreinigungen adsorbiert enthalten, die manche Eigenschaften, insbesondere den Kolloidcharakter, modifizieren können. Die K-, Na- und NH_4 -Salze sind in W. ll., in anderen Lösungsmitteln unl. Die wss. Lsgg. zeigen halbkolloidalen Charakter. Das Fe^{III} - u. Pb -Salz haben basischen Charakter; sie sind nicht dispersionsfähig. Dagegen hat das Ag-Salz die besondere Neigung, in Kolloidform überzugehen. Die Ca-Salze der künstlichen u. natürlichen Huminsäuren haben gleiche Zus. u. Eigenschaften, doch konnte Vf. auch eine Adsorptionsverb. zwischen Huminsäure u. $CaCl_2$ mit wechselndem Ca-Gehalt herstellen. Überhaupt bleibt die Frage einstweilen noch offen, ob nicht bei der Umsetzung der Huminsäure mit manchen Basen Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen. Die vielleicht charakteristischste Rk. ist das Verh. der Humine gegenüber HNO_3 , wodurch in beiden Fällen rotbraune Körper erhalten werden, die nach dem Reinigen und Trocknen eine dunkelbraune Farbe annehmen u. Nitrokörper mit sauren Eigenschaften darstellen. Auch durch Einw. von Br und Cl werden aus künstlichen u. natürlichen Huminsäuren die gleichen Verbb. erhalten. Wenn sonach die vom Vf.

dargestellten Körper nicht schlechtweg identisch mit den Huminsäuren der Natur sind, so sind doch wohl als wesentliche Bestandteile der natürlichen Huminsäuren Stoffe anzunehmen, die den künstlichen in Eigenschaften u. Aufbau zu mindesten sehr ähnlich sind. (Brennstoff-Chemie 2. 129—33. 1/5. Jena.) ROSENTHAL.

Otto Fürth und Fritz Lieben, *Colorimetrische Untersuchungen über das Tryptophan*. IV. Über die Melanoidinbildung bei der Säurehydrolyse von Proteinen und ihre Abhängigkeit von Tryptophankomplexen. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 109. 153; C. 1921. I. 224.) Vergleich der Melanoidinbildungserscheinungen mit den Ergebnissen der Best. von Tryptophan nach dem früher beschriebenen Verf. Vff. gelangen zu folgender Vorstellung über das Wesen der Melanoidinbildung: Die bei Säurehydrolyse von Proteinen auftretenden dunklen, in Säure unl. Kondensationsprodd. sind im wesentlichen als Umwandlungsprodd. des Tryptophans (Melanoidine) anzusehen, denen sich nach Maßgabe vorhandener Kohlenhydratkomplexe diesen entstammende Humine beimengen können. Die Beteiligung anderer Komplexe dürfte nur eine nebensüchliche Rolle spielen. Die Rk. von VOISENET (Violettfrärbung mit schwach N_2O_5 -haltiger konz. HCl und Formaldehyd) kann sozusagen als Vorstufe der Melanoidinbildung gelten, insofern als bei der Säurehydrolyse das ursprünglich ll. violette Reaktionsprod. sich schließlich als schwerl. „Melanoidin“ abscheidet. Das Auftreten eines violetten Zwischenprod. (Rk. von LIEBERMANN) ist unter gewissen Umständen auch bei der einfachen Säurehydrolyse bemerkbar und dürfte vermutlich mit dem Auftreten eines Aldehyds einerseits, von oxydativen Faktoren andererseits bei der Eiweißhydrolyse zusammenhängen. — Es dürfte sich empfehlen, die Bezeichnung „Melanoidine“ (im Gegensatze zu den natürlichen „Melaninen“) für Umwandlungsprodd. des Tryptophans, die Benennung „Humine“ für solche von Kohlenhydratkomplexen zu reservieren. (Biochem. Ztschr. 116. 224—31. 2/5. [29/1.] Wien, Physiol. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

D. Breese Jones und Henry C. Waterman, *Die basischen Aminosäuren des Glycinins, des Globulins der Sojabohne, Soja hispida, durch van Slykes Methode bestimmt*. Berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz, ergab die Unters. nach VAN SLYKE im Durchschnitt Arginin 8,07, Cystin 1,18, Histidin 1,44, Lysin 9,06, NH₃ 2,28, Tryptophan 1,37%. (Journ. Biol. Chem. 46. 459—62. Mai. [21/3.] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

C. T. Dowell und Paul Menaul, *Stickstoffverteilung der durch verdünntes Alkali aus schwarzen Walnüssen, Erdnüssen, Kaffernhirse und Alfalfa ausgezogenen Eiweißstoffe*. Das Eiweiß der Walnuß und Erdnuß wird durch 0,2%ig. NaOH-Lsg. fast vollständig, durch 5%ig. Ba(OH)₂-Lsg. weniger gut ausgezogen. Bei der Hydrolyse nach dem früher (Journ. Biol. Chem. 40. 131; C. 1920. IV. 573) angegebenen Verf. lieferten die NaOH-Präparate mehr Humin und weniger Monoaminosäuren als die mit Ba(OH)₂ gewonnenen; die letzteren sind die reineren. Bei Alfalfa und Kaffernhirse war die Extraktion weniger vollständig; doch läßt der Vergleich der bei verschieden starker Extraktion ausgefällten Eiweißstoffe die Annahme zu, daß auch die unvollkommene Extraktion ein bzgl. der N-Verteilung maßgebendes Durchschnittsmuster liefert. Die N-Verteilung in den verschiedenen so gewonnenen Extrakten ist im Original angegeben. (Journ. Biol. Chem. 46. 437—41. Mai. [25/2.] Stillwater, Oklahoma Agric. Exp. Station.) SPIEGEL.

Muriel Wheldale Onslow, *Oxydierende Enzyme*. IV. Die Verbreitung der oxydierenden Enzyme unter den höheren Pflanzen. (III. vgl. Biochemical Journ. 14. 541; C. 1921. I. 33.) Unters. von zahlreichen Angiospermenordnungen ergab das

Vorhandensein einer „Oxygenase“ bei ca. 62⁰/₁₀₀; bei den untersuchten Monokotyledonen fand sie sich in 76⁰/₁₀₀, unter den Dikotyledonen häufiger bei den Sympetaleen (84⁰/₁₀₀) als bei den Archichlamydeen (51⁰/₁₀₀). (Biochemical Journ. 15. 107—12. 1921. [20/12. 1920.] Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Muriel Wheldale Onslow, *Oxydierende Enzyme. V. Weitere Beobachtungen über die oxydierenden Enzyme von Früchten.* (IV. vgl. Biochemical Journ. 15. 107; vorst. Ref.) „Oxydase“ wurde weiter gefunden in *Prunus Cerasus* (Kirsche), *Pr. Persica* (Birne), *Pr. Armenica* (Aprikose), *Mespilus germanica* (Mispel), *Fragaria elatior* (Erdbeere, reagiert nur schwer), *Vitis vinifera* (Weintraube), *Ficus Carica* (Feige) und Maulbeere (*Morus nigra*); „Peroxydase“ in *Rubus fruticosus* (Brombeere), *Ribes rubrum* (Johannisbeere), *Ribes nigrum*, *Ribes Grossularia* (Stachelbeere), *Citrus decumana* (Grape fruit), *Punica Granatum* (Granatapfel), *Ananas sativus*, *Cucumis Melo* (Melone), *Solanum Lycopersicum* (Tomate). (Biochemical Journ. 15. 113—17. 1921. [20/12. 1920.] Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Heber W. Youngken, *Untersuchungen über die Cassaba- und Honigtaumelone.* Es werden an Hand von Abbildungen die morphologischen u. anatomischen Eigenschaften der beiden genannten Varietäten von *Cucumis melo* besprochen. Es enthielt die Honigtaumelone (Cassabamelone) 90,52 (89,05)⁰/₁₀₀ W., 0,52 (0,80)⁰/₁₀₀ Asche, 0,36 (0,54)⁰/₁₀₀ Rohfaser, 0,51 (1,21)⁰/₁₀₀ Protein, Zucker 2,05 (1,87)⁰/₁₀₀ vor der Inversion, 4,04 (2,76)⁰/₁₀₀ nach der Inversion. (Amer. Journ. Pharm. 93. 104—15. Febr. 1921. [21/6. 1920.] Philadelphia, College of Pharmacy.) MANZ.

John Angustus Goodson, *Bestandteile der Rinde von Zanthoxylum macrophyllum*, Oliver. Nach einer Übersicht über die bisher bekannten Untersuchungsergebnisse von *Zanthoxylum*arten wird über die Unters. der Rinde von *Z. macrophyllum* aus Oberguinea berichtet. Sie enthält gleich der botanisch nahestehenden *Fagara xanthoxyloides* (*Z. senegalense*, D. C.) *Fagaramid*, ferner *Lupeol* und einen harzartigen Rückstand, der auf Lippen und Zunge eine prickelnde Empfindung auslöst. Als deren Träger ergab sich die darin zu 24,4⁰/₁₀₀ enthaltene unverseifbare Substanz, II. in A. und Ä., unl. in W. und Alkalien. Da sie nicht kristallisiert werden konnte, wurde sie einer Vakuumdest. unterworfen; die bei 40 mm erhaltenen Fraktionen vom Kp. 240—280° und 280—350° zeigten nur noch verminderte Wirksamkeit; die erste schied aus Lsg. in A. nach einigen Tagen eine geringe Menge kristallinischer Substanz, F. 82° (aus Äthylacetat), N-haltig, unwirksam, aus. — Entgegen der Angabe von THOMS und THÜMEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3717; C. 1912. I. 267) bildet *Fagaramid* Salze, nur sind diese leicht dissoziierbar. Durch Eindunsten einer mit trockenem HCl behandelten Chlf.-Lsg. wurde ein kristallinisches HCl-Salz vom F. 137° (korr.) gewonnen. (Biochemical Journ. 15. 123—28. 1921. [24/12. 1920.] Wellcome Chem. Res. Labb.) SPIEGEL.

H. Borntau und H. Cappenberg, *Beiträge zur Kenntnis der wirksamen Bestandteile des Hirtentäschelkrautes (Herba Capsellae Bursae Pastoris).* Aus dem Fluidextrakt konnte durch HgCl₂-Fällung im Filtrat *Cholin* isoliert werden, ferner durch Alkoholfällung aus Methylalkohol und alkoh. HgCl₂-Fällung im Nd. *Acetylcholin*. Die Wrkgg. auf Blutdruck, isolierten Darmmuskel, Uterusmuskel stimmten mit denen von Acetylcholin überein. Beste Isolierung aus Fluidextrakt durch 1⁰/₁₀₀ig., alkoh. PtCl₅-Lsg.: Das Acetylcholinsalz ist unl., das Cholinsalz l. in k. W. (Ausbeute 4—4,5⁰/₁₀₀ im ganzen = 4,2⁰/₁₀₀ Acetylcholin in der Droge). Ferner konnte durch Amylalkoholextraktion, folgende Extraktion mit NaOH und HgCl₂-Fällung *Tyramin* isoliert werden, auf das die blutstillende Wrkg. vielleicht zurückzuführen ist. Endlich fanden Vf. *Protocatechusäure*. (Arch. der Pharm. 259. 33—52. 12/3. 1921. [10/12. 1920.] Berlin.) MÜLLER.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Saathaut. XI. Über die Saathaut der Solanaceen.* (X. vgl. Pharm. Weekblad 58. 298—308; C. 1921. I. 912.)

Beschreibung der Saathaut der Solanaceen, studiert an *Atropa Belladonna* L., *Mandragora officinarum* L. und *Hyoscyamus niger* L., Schilderung der Entwicklungsgeschichte der Saathaut dieser Pflanzen. (Pharm. Weekblad 58. 788 bis 794. 4/6.) GROSZFELD.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Carl Neuberg, *Gärung und Synthese*. Ausführungen über den Aufbau organischer Verbb. durch Fernentwrkg. (Naturwissenschaften 9. 334—37. 6/5. Berlin-Dahlem.) RICHTER.

Harold Raistrick und **Anne Barbara Clark**, *Untersuchungen über das Ringspaltungsvermögen der Bakterien*. II. *Eine quantitative Untersuchung der aeroben Zerlegung von Tryptophan und Tyrosin durch Bakterien*. (I. vgl. RAISTRICK, Biochemical Journ. 13. 446; C. 1920. I. 684.) Als spaltende Bakterien wurden verwendet *B. fluorescens*, *B. pyocyaneus*, *B. prodigiosus* u. *B. proteus vulgaris*. Die drei ersten Arten bilden sowohl bei Ggw. als bei Abwesenheit von Glycerin NH_3 , sowohl aus der Seitenkette als aus dem Indolkern des Tryptophans, Pyocyaneus und Fluorescens aus beiden mit gleicher Leichtigkeit, Prodigiosus aus der Seitenkette weit schneller. Proteus wirkt nur auf die Seitenkette. Bei Fehlen von Glycerin entsteht durch die ersten drei Arten viel freies NH_3 , neben verhältnismäßig wenig synthetisiertem N, bei Ggw. von Glycerin hingegen so gut wie kein freies NH_3 bei großer Zunahme des synthetisierten N. Die FOLINS Reagens (vgl. FOLIN und DENIS, Journ. Biol. Chem. 12. 239. 245; C. 1912. II. 1239) färbenden Phenolgruppen des Tyrosins verschwinden in beiden Fällen fast vollständig. (Biochemical Journ. 15. 76—82. 1921. [17/12. 1920.] Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Arthur Harden und **Francis Robert Henley**, *Die Wirkung von Acetaldehyd und Methylenblau auf die Vergärung von Glucose und Fructose durch Hefesaft und Zym in Gegenwart von Phosphat und Arsenat*. (Vgl. Biochemical Journ. 14. 642; C. 1921. I. 37.) Bei Fructose vermindert Acetaldehyd in einer Mischung des Zuckers mit Phosphat und Hefesaft oder Zym in die für Erreichung des Gärungsmaximums erforderliche Zeit, ohne aber dieses Maximum wesentlich zu erhöhen. Fructose wird in Ggw. von Phosphat schneller als Glucose vergoren. Acetaldehyd wirkt ca. 50-mal so stark „induzierend“ auf die Gärung in Mischungen von Glucose u. überschüssigem Phosphat. — Arsenat beeinflußt die Wrkg. des Acetaldehyds auf die Vergärung von Glucose und Fructose in Ggw. von Phosphat durch Hefesaft nicht, steigert aber bei Verwendung von Zym in die bei Glucose erreichte Geschwindigkeit beträchtlich, die bei Fructose weniger. — Methylenblau wirkte in allen Fällen ähnlich wie Acetaldehyd. (Biochemical Journ. 15. 175—85. [18/1.] LISTER Inst.) SPIEGEL.

Otto Warburg, *Theorie der Kohlensäureassimilation*. Kurze Besprechung der wichtigsten Faktoren. (Naturwissenschaften 9. 354—58. 6/5. Berlin-Dahlem.) RT.

A. Hinterberger, *Geißeln und „Mycele“ unter Einwirkung von Wärme*. Die Geißeln und die vom Vf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 30. Nr. 11) als Mycele auftretenden Fadennetze unterscheiden sich auch im Verh. gegen Wärme. Jene verschwinden schon beim Erhitzen auf 75°, diese erst bei ca. 100°. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 233—35. 11/5. Wien, Kaiser FRANZ-JOSEF-Spital.) SPIEGEL.

G. S. Graham-Smith, *Das Verhalten von Bakterien in flüssigen Nährmedien, gemessen durch tägliche Bestimmungen der Zahl der lebenden Keime*. Eingehende Unterss. über die „Wachstumskurven“ von *Staphylococcus aureus* in Fleischbouillon zeigen, daß die absol. Menge Nährstoff für den Grad der Vermehrung entscheidet, antagonistische Stoffe keine erhebliche Rolle spielen. Temp., Säure und Alkali beeinflussen die Wachstumskurve stark. Die Staphylokokken lassen sich an ver-

änderte Rk. des Nährbodens anpassen und zeigen dann bei neuer Änderung auch eine solche der Wachstumskurve. — In einem besonderen Abschnitt werden die möglichen Beziehungen der geschilderten Vorgänge zu gewissen Erscheinungen der Infektionskrankheiten erörtert. (Journ. of Hyg. 19. 133—204. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 230—31. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

H. Braun und C. E. Cahn-Bronner, *Über die synthetischen Fähigkeiten pathogener Bakterien und ihr biologisches Verhalten unter einfachen Ernährungsbedingungen*. II. Mitteilung. *Die synthetischen Fähigkeiten verschiedener Bakterienarten*. (I. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 1; C. 1921. I. 914.) Von den dem Paratyphus B-Bacillus nahestehenden Arten verhalten sich die *Gärtnerschen*, *Voldagensen-* und *Mäuse-typhusbacillen* ernährungsphysiologisch jenem gleich, *Paratyphus A-* u. *Typhusbacillen*, wie schon aus manchen Literaturangaben hervorgeht, abweichend. Diese kommen in den einfachen Milchsäure-NH₄-Nährböden auch bei den verschiedensten mineralischen Zusätzen nicht zur Entw., auch nicht bei Ersatz der Milchsäure durch Citronen- oder Bernsteinsäure oder bei Zusatz von 1% Mannit, Glucose Maltose (wenigstens nicht durch mehrere Generationen). Ebensovienig wurde bei Ersatz des NH₄ durch Nitrat gewonnen. Von Aminosäuren blieben Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, l-Cystin in den benutzten Kombinationen wirkungslos, erst l-Tryptophan führte zu regelmäßigem Wachstum. Neben diesem muß Lactat oder eine andere geeignete C-Verb., z. B. Traubenzucker, zugegen sein; beschleunigend wirkt dann Zusatz von 0,1% MgSO₄, 0,05% CaCl₂ u. einer Spur FeSO₄. Typische Formänderungen treten auf dem vereinfachten Nährboden nicht ein. Eigenbewegung und Begeißelung fehlen. Die Agglutinierbarkeit durch Immunsereen, die mit Bakterien von bouillonhaltigen Nährböden gewonnen sind, ist erhalten. Anaerobes Wachstum läßt sich mit den vereinfachten Nährböden nicht erzielen. Von SHIGA-KRUSEschen *Dysenteriebacillen* verhielten sich 6 Stämme ähnlich dem Paratyphus B, 2 ähnlich dem Paratyphus A.

Der *Colibacillus* verhält sich ähnlich Paratyphus B, ist aber bzgl. O₂-Zufuhr im vereinfachten Nährboden noch anspruchsvoller. *Proteus*, im wesentlichen sich auch gleichartig verhaltend, braucht auf die Dauer noch eine gewisse Menge einer S-haltigen Verb. Auch *Bac. faecalis alcaligenes* und *Cholera vibrio* (1 Stamm) sind etwas anspruchsvoller, FRIEDLÄNDERSche Bacillen nicht. Die größte Vielseitigkeit zeigte *Bac. pyocyaneus*. — Von grampositiven Bakterien vermochte nach vorläufigen Verss. keine der untersuchten Arten (Diphtherie, Xerose, Milzbrand, Staphylo- und Streptokokken, Heubacillen) sich aus NH₄ als einziger N-Quelle und einer organischen C-Verb. aufzubauen, Diphtherie- u. Milzbrandbacillen auch nicht nach Zusatz von Tryptophan. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 196—211. 11/5. Frankfurt a. M., Hygien. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Einiges über die Fähigkeiten der Hefenzellen nach neueren Forschungen*. Eine ausführliche, instruktiv gehaltene Übersicht. Die eigenen Verss. des Vfs. führten zu folgenden Ergebnissen: Pepton ist für Hefe eine sehr gute N- und zugleich C-Nahrung. Harnstoff ist eine gute N-Quelle, aber keine C-Nahrung. Hippursäure ist eine schlechte N-Quelle und keine C-Nahrung. Daß mit großer Reichlichkeit und Güte der N-Nahrung die Gärtätigkeit der Hefe zurückgeht, bzw. verschwinden kann, konnte Vf. durch seine bisherigen Verss. nicht feststellen. Die Reichlichkeit kann durch stärkere Konz. der Lsgg. erreicht werden, nur darf keine Konz. angewendet werden, bei der die N-Quelle schädlich wirkt, die also zu konz. ist. Die N-Nahrung muß in das Innere der Hefenzelle eindringen, sie darf nicht wie die Albumosen und die genuinen Eiweißstoffe außerhalb liegen bleiben. Nach Vfs. Verss. wird Pepton am besten aufgenommen, dann kommen die Amide. Für den Gärungsvorgang ist die N-Nahrung und ihre Konz. gleichgültig; man kann den N ganz fortlassen, die Gärung geht

trotzdem flott. Malzabsud ist eine bessere Nahrung, als gezuckerter Harn; wahrscheinlich ist Harnstoff eine weniger gute Nahrung, als die N-Substanzen des Malzabsudes. Hinsichtlich des angeblichen Zusammenhanges zwischen N-Nahrung und Gärung ergibt sich auch hier wiederum dasselbe Resultat, daß ein solcher kaum besteht. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1921. 445—48. 7/5.) RAMMSTEDT.

P. Manteufel, H. Zschucke und H. Beger, *Systematische Untersuchungen an Kulturen der Hogcholera-Gruppe unter Berücksichtigung des Voldagsen- und Paratyphus β -Typus*. Vff. folgern aus ihren Unterss., daß die Bacillen des Voldagsentypus einschließlich der PFEILERSCHEN Ferkeltypusstämme als Varietäten des Typus *Pestifer* anzusehen sind, mit dem auch die Paratyphus β -Kulturen menschlicher Herkunft (vgl. WEIL u. SAXL, Wien. klin. Wchschr. 30. 519; C. 1917. II. 33) kulturell und serologisch identisch sind. In der Gruppe des *Paratyphus B* lassen sich, von Ausnahmen („Doppelstämmen“) abgesehen, durch Agglutinationsrkk. mit monovalenten Kaninchenimmunsereen zwei Unterabteilungen erkennen: die eine reagiert auf Paratyphus B-Sera menschlichen Ursprungs, dagegen wenig oder nicht mit Immunsereen, die mit Pestiferbacillen und deren Varietäten hergestellt sind, die zweite umgekehrt. Die serologische Verschiedenheit der Hogcholera-Gruppe läßt für Untersuchungszwecke die Verwendung möglichst polyvalenter Immunsereen erforderlich erscheinen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 214—33. 11/5. [Januar.] Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

E. Friedberger und Paul Schröder, *Gehirneränderungen beim Meerschweinchen nach Infektion mit dem Bacillus Weil-Felix (B. typhi exanthematici)*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 386—406. 3 Tafeln. 13/5. 1921. [15/10. 1920.] — C. 1921. I. 795.) SPIEGEL.

W. Marjorie Cook, Virginia Mix und Ethel O. Culvyhouse, *Die Hämatoxinproduktion der Streptokokken und ihre Beziehung zu ihrem Stoffwechsel*. Aus Unterss. mit 2 Unterstämmen desselben Ausgangstammes, von denen der eine dauernd auf künstlichem Nährboden fortgezüchtet, der andere durch häufige Tierpassagen stärker hämatotoxisch geworden war, führen zu dem Schlusse, daß keine besondere Phase des Stoffwechsels für die B. von Hämatoxin verantwortlich zu machen ist, sondern nur die gesteigerte Vitalität, die sich in Wachstum, Virulenz und Stoffwechsellvorgängen jeder Art zeigt. (Journ. of infect. dis. 28. 93—121. Berkeley [Calif.], Univ. of California; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 39. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

H. Mießner, *Pyoseptikämie der Fohlen (sog. Fohlenlähme)*. Beschreibung von 3 Fällen. In der Niere, Leber, Milz und zuweilen auch in den Gelenken ließ sich ein kleines, feines, gramnegatives, unbewegliches Kurzstäbchen nachweisen, welches mit dem Bact. viscosum equi identisch war. Die in Deutschland als Fohlenlähme bezeichnete Krankheit wird mithin durch den genannten Erreger verursacht. Vff. schlägt in Übereinstimmung mit DE BLIECK vor, den Erreger als *Bact. pyosepticum viscosum* und die Krankheit selbst als Pyoseptikämie der Pferde zu bezeichnen. (Dt.-ch. tierärztl. Wchschr. 29. 185—87. 9/4. Hannover, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) BOBINSKI.

Hanna Lappalainen, *Biochemische Studien an Aspergillus niger*. Es wird über Unterschiede des Wachstums berichtet, die durch Zn-Gehalt von zur Züchtung benutzten Glasgefäßen bedingt waren. Bzgl. Zus. der Nährslg. ergab im Verhältnis zum Zucker nicht zu kleine Menge des als N-Quelle verwendeten $(NH_4)_2SO_4$ die größten Mengen Stärke. (Öfvers. a Finska Vitensk. Soc. Föihandl. 62. 1—81. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 233. Ref. MATOUSCHEK.) SPIEGEL.

Wilhelm Frei, *Eine Soormykose der Nägel bei einer Solvarsan-Dermatitis. (Reaktionen tierischer Immunsereen mit Soorpilzen. Soorähnliche Pilze als Saprophyten auf pathologisch veränderter Haut.)* Beschreibung eines Falles, bei welchem

entgegen den bisherigen Erfahrungen festgestellt wurde, daß der Infektion neben einer erheblichen Allgemeinschädigung des Organismus auch eine schwere lokale Schädigung des befallenen Nagelgebietes vorgegangen war. Bei der an Salvarsan-Dermatitis leidenden Patientin hatten sich Soorpilze auf macerierten, der Kopfhaut auflagernden Epidermismassen saprophytisch angesiedelt und waren wahrscheinlich von dort aus auf die keratotisch veränderten Nägel übertragen worden. Die kulturellen, mkr. tierexperimentellen und serologischen Unters. lassen den Schluß zu, daß die aus den verschiedenen Körpergegenden der Patientin gezüchteten Pilze identisch waren und der Soorgruppe angehörten. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 404—33. 16/2. Breslau, Univ.-Hautklinik.)

BORINSKI.

4. Tierphysiologie.

Frederic Fenger und Mary Hull, *Der Einfluß des Alters auf die Pankreasenzyme*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 38. 487; C. 1920. III. 643.) Bei Aufbewahrung gepulverter Pankreaspräparate unter üblichen Bedingungen während 1 Jahres wurden die diastatischen und lipolytischen Wrkgg. nahezu völlig aufgehoben, während die proteolytische ganz konstant blieb. (Journ. Biol. Chem. 46. 431—35. Mai. [7/5.] Chicago, Res. Lab. ARMOUR and Co.)

SPIEGEL.

Hans Winterstein, *Die Reaktionstheorie der Atmungsregulation*. Die Regulierung der Lungenventilation erfolgt durch die in den Atemzentren herrschende Rk. Zunahme der H-Zahl (h) bewirkt Verstärkung, Abnahme-Verminderung der Ventilation. Die Bezeichnung „Acidosis“ muß auf das Auftreten abnormer Säuren im Blut beschränkt werden. Die neue, aus Amerika stammende Bezeichnung „Alkalosis“ bezeichnet nicht, wie man vermuten sollte, Zunahme der Titrationsalkalität und des CO_2 -Bindungsvermögens, sondern Abnahme von h und Zunahme der Alkaliauscheidung, ist also irreführend. Acidose bewirkt hämatogene, Säurebildung bei O_2 -Mangel der Zentren zentrogene Hyperpnoe. Beide Male ist CO_2 vermindert: „Hypokapnie“, aber im ersten Fall ist h gesteigert, im zweiten vermindert. Die Titrationsalkalität = CO_2 -Bindungsvermögen kann beide Male herabgesetzt sein. Übergang von Alkali ins Blut bewirkt hämatogene, primäre Verminderung der Lungenventilation zentrogene Hypopnoe und Hyperkapnie. Diese Ausdrücke sollten an die Stelle von Alkalose treten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 187. 293—98. 6/4. [21/1.] Rostock, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

Max Rubner, *Die Lage der Ernährungswissenschaft in Deutschland*. Hinweis auf die mangelnde Unterstützung dieser Disziplin von staatlicher u. privater Seite. (Naturwissenschaften 9. 340—42. 6/5. Berlin.)

RICHTER.

H. C. Sherman, M. E. Rouse, Bernice Allen und Ella Woods, *Wachstum und Vermehrung bei vereinfachter Ernährung*. I. Brot als alleinige Kost für Ratten zur Zeit der Entwöhnung brachte das Wachstum zum Stillstand und Tod nach 6 Wochen; mit Brot u. Fleisch anfangs noch Wachstum, aber nur wenig längere Lebenszeit; mit Brot und Äpfeln kein Wachstum, aber erheblich längeres Leben; mit Brot und weißen Rüben proftrahiertes langsames Wachstum; mit Brot u. Milch fortgesetztes Wachstum mit n. Geschwindigkeit bis zu voller Größe der Erwachsenen. Eine solche Mischung (Brot und Milch zu gleichen Teilen) genügte noch nicht für n. Vermehrung, wohl aber, wenn darin das weiße Brot oder Patentmehl durch gemahlene Vollweizen ersetzt wurde, besser noch bei Vermehrung der Milchmenge. Erhitzen der Milch änderte ihren Wert nicht. (Journ. Biol. Chem. 46. 503—19. Mai. [26/2.] New York, Columbia Univ.)

SPIEGEL.

Barnett Sure, *Aminosäuren in der Ernährung*. III. Ist Prolin ein wachstumsbeschränkender Faktor in den Eiweißstoffen von Erbsen (*Vicia sativa*)? Welcher Kern im Zein ist in Anspruch zu nehmen für die Ergänzung dieser Eiweißstoffe? (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 43. 457; C. 1920. I. 41.) Die Angaben von MC

COLLUM, SIMMONDS und PARSONS (Journ. Biol. Chem. 37. 287; C. 1919. III. 63) bzgl. der Unmöglichkeit, mit Erbseneiweiß allein genügendes Wachstum junger Ratten zu sichern, und seiner Ergänzungsfähigkeit durch Zein, nicht aber durch Lactalbumin oder Gelatine, werden bestätigt u. dahin erweitert, daß auch Arachin und Edestin die Ergänzungsfähigkeit nicht besitzen. Die Vermutung, daß der hohe Prolingehalt des Zeins dessen besondere Wrkg. bedinge, muß nach dem negativen Ausfall von Verss., bei denen bis 1% der Gesamtnahrung von dieser Verb. in opt-akt. Form zugesetzt wurden, aufgegeben werden. Auch Zusätze von Cystin, Leucin, bezw. dem Gemisch von Alanin, Leucin und Valin, von Tyrosin sowohl für sich als mit Leucin u. Cystin oder von Prolin im Gemisch mit diesen blieben wirkungslos. Da der Gehalt von Zein an Arginin und Histidin sehr gering ist, so wird angenommen, daß in jenem noch eine oder mehrere durch die bisherige Technik nicht isolierte Aminosäuren sich befinden. (Journ. Biol. Chem. 48. 443 bis 452. Mai. [13/2] Madison, Univ. of Wisconsin-Fayetteville, Univ. of Arkansas.) Sp.

A. Durig, *Moderne Ernährungsfragen*. (Wien. med. Wchschr. 71. 357—62. 19/2. 409—15. 26/2. 448—54. 5/3. 554—59. 19/3. Wien. — C. 1921. III. 52.) Bo.

Emil Abderhalden, *Im physiologischen Institute der Universität Halle a. S. mit Mitteln der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften unternommene Untersuchungen*. Es wurden Arbeiten auf dem Gebiet der *Fermente, Inkrcte und Vitamine* ausgeführt. (Naturwissenschaften 9. 301—3. 6/5.) RICHTER.

George C. Dunham, *Der Gehalt gewisser Pflanzenstoffe an wasserlöslichem Vitamin B*. In folgender Tabelle sind die Tagesgaben von Hefe und Gemüse (Trockensubstanz) verzeichnet, bei deren Darreichung neben von Vitamin B freier Grundkost Wachstumsstillstand von Ratten zwischen 75 und 100 g (Alter 100 bis 130 Tage) eintrat, während größere Mengen Wachstum bewirkten, und die daraus berechneten Vitamineinheiten, wobei als Einheit diejenige Menge bezeichnet ist, die unter den vorliegenden Bedingungen der Ratte die Behauptung ihres Körpergewichtes während 30 Tagen ermöglicht:

Stoff	Tagesgabe	Vitamineinheiten in g
Hefe	50 mg	20,0
Kartoffel, roh	65 "	15,4
„ gekocht in der Schale	95 "	10,5
„ gekocht ohne Schale	125 "	8,0
„ gebacken	100 "	10,0
Spinat, gekocht	85 "	11,7
Kohl, roh	70 "	14,3
„ gekocht	95 "	10,5
Gelbrüben, roh	70 "	14,3
„ gekocht	105 "	9,5
Weißer Rüben, gekocht	105 "	9,5
Erbsen aus Büchsen, ungekocht	115 "	8,7
„ „ „ gekocht	125 "	8,0

(Milit. Surgeon 48. 223—34; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 185—86. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

J. C. Drummond, *Faktoren, die den Nährwert von Schmalz und Schmalzersatz beeinflussen*. Die Schätzung des Nährwertes ist nicht nur vom Grade der Verdaulichkeit, sondern auch vom Gehalt an Vitamin A abhängig. Dieser kann durch verschiedene Einflüsse geändert, bezw. verringert werden (vgl. Biochemical Journ. 14. 734—39; C. 1921. J. 459). Gehärtete Fette enthielten keine Spur von Vitamin A; wodurch dasselbe bei der Härtung zerstört wurde, ist unbekannt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 81—84. 30/4. [7/3.*].) GROSZFELD.

Leroy S. Palmer und Cornelia Kennedy, unter Mitwirkung von **H. L. Kempster**, *Die Beziehung der Pflanzen-carotinoide zum Wachstum und zur Vermehrung von Albinoratten.* (Vgl. PALMER und KEMPSTER, Journ. Biol. Chem. 39. 299 ff.; C. 1920. III. 676.) Bei den Albinoratten fehlen Carotin-farbstoffe vollständig. Es zeigte sich denn auch bei diesen Tieren keinerlei Einfluß der Carotinoide auf Wachstum und Vermehrung, und selbst in quantitativer Beziehung erhebliches Abweichen des Gehaltes an jenen in verschiedenen Pflanzen vom Gehalte an Stoffen, die man als fettlösliches Vitamin bezeichnet. (Journ. Biol. Chem. 46. 559—77. Mai. [26/3.] St. Paul, Univ. of Minnesota. Columbia, Univ. of Missouri.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Der jetzige Stand der Lehre von den Vitaminen.* Übersichtsref. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 510—11. 5/5. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

M. Klotz, *Darf die Rachitis als Avitaminose bezeichnet werden?* Vf. ist der Ansicht, daß man aus dem Umstand, daß die Vitamine bei der Heilung der Rachitis eine gewisse Rolle spielen, nicht den Schluß ziehen darf, daß auch die Ätiologie und Pathogenese der Rachitis durch die Vitaminlehre als geklärt anzusehen ist. Als Beweise werden angeführt: 1. Trotz reichlicher Ernährung mit rachitisverhütendem Faktor A entsteht Rachitis. 2. Eine Amme, deren eigenes Kind rachitisch wird, ist häufig imstande, ein fremdes, an ihre Brust gelegtes rachitisches Kind zur Genesung zu bringen. 3. Bei völlig gleichbleibender Ernährung kann durch Quarzlichtbestrahlung Rachitis in 2—3 Monaten geheilt werden. 4. Die große Rolle der Disposition zur Rachitis. (Berl. klin. Wchschr. 58. 475—76. 9/5. Lübeck.) BORINSKI.

A. D. Waller und G. de Decker, *Der physiologische Verbrauch bei Muskelarbeit, gemessen an der Kohlensäureausscheidung.* Bei 4 Setzern wurden pro Stde. etwa 100 Cal., bei 4 marschierenden Soldaten in Feldausrüstung 0,1 ccm CO₂ pro kg bei horizontalem Wege gefunden. Im Bergwerk fanden Vf. an 2 Hauern im Mittel bei kräftiger Kohlenförderung 168 Cal. pro Stde. (127—202), bei Schustern bei „schwerster“ Arbeit (nach Ansicht dieser Arbeiter) 124 Cal. pro Stde. Gesamtresultat:

	ccm CO ₂ pro Sekunde	Cal. pro Stunde
Sitzende Arbeit	unter 5	unter 100
Leichte „	5—10	100—200
Mittelschwere „	10—15	200—300
Schwere „	15—20	300—400
Schwerste „	über 20	über 400

(Brit. Medical Journal 1921. I. 669—71. 7/5. London.)

MÜLLER.

Leonard Hill und J. A. C. Campbell, *Der physiologische Verbrauch bei Muskelarbeit.* (Vgl. WALLER und DECKER, Brit. Medical Journal 1921. I. 669; vorst. Ref.). Verss. mit DOUGLAS' Sackmethode auf MARTINS Fahrradergometer. WALLERS Zahlen sind zu hoch, vermutlich wegen zu kurzer Versuchsperioden, nicht genügender Beachtung des Unterschiedes von Hungerzustand u. Verdauungsstadium. Auch die Ungewohntheit des Gebrauches eines Mundstückes beim Atmen erhöht den Verbrauch. (Brit. Medical Journal 1921. I. 733—34. 21/5. London.) MÜ.

C. I. I. G. Klein, *Kalkstoffwechsel- und Blutkalkuntersuchungen in einem Falle von Tetania parathyreoopriva und dessen medikamentöse Beeinflussung.* Es zeigte sich erhebliche Ca-Retention, besonders bei reichlicher Darreichung von CaCl₂. Mit der ansteigenden Retention bringt Vf. auch die zunehmende Heilung in Zusammenhang im Gegensatz zu STÖLTZNER, der Überladung mit Ca als Ursache der tetanischen Erscheinungen ansah. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 135. 161—72. Karlsruhe i. B., Städt. Krankenh.; ausführliches Ref. Ber. ges. Physiol. 7. 189. Ref. HEUBNER.) SPIEGEL.

J. A. Fries, *Der respiratorische Quotient (R. Q.) und seine Unsicherheit*. Bei Respirationsvers. am Menschen darf man wegen der unvermeidlichen großen Variationen des R.-Q. aus kurzen Perioden keine weitgehenden Schlüsse für 24 Stdn. Dauer ziehen. Schwankungen in der Blutstromgeschwindigkeit, der Atemfrequenz und anderen sind, selbst wenn sie, wie bei den Respirationsvers. von BENEDIKT oder des CARNEGIE-Instituts, registriert werden, Folgen äußerer, nicht immer klar zu erkennender Reize. Die Darmgase stören auch, sie enthalten ja CO_2 und CH_4 . Beim Wiederkäuer haben die Ochsenverss. von KLEIN unter ZUNTZ' Leitung diesen Einwand beachtet. Das Verhältnis von CO_2 zu CH_4 wurde direkt für die Darmgärungsgase bestimmt. Vf. hält die Versuchsdauer der einzelnen Respirationsperioden aber für zu kurz. Solche längeren, 24—48 Stdn. dauernden Verss. von MOLLGAARD und ANDERSON ergaben nach Vfs. Ansicht sicherere und konstantere R. Q. Vf. hat mit einem Jacquetapparat 2 Verss. angestellt, in denen bei Milchkühen die ausgemetete Luft (200 l) über Kohle von O_2 frei gemacht, und die entstandene Gasmischung von H_2O und CO_2 befreit wurde. Analyse durch Wägung. Etwa entstandenes CO wurde durch Überleiten über CuO zerstört. R. Q. direkt 1,552 und 1,618 und nach Berücksichtigung von gebildetem CH_4 bei $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ 1 : 3,68 — R. Q. 1,031 und 1,078, bei 1 : 5,19 (beide nach MARKOFF-ZUNTZ) 0,816 und 0,856, bei 1 : 2,81 (MOLLGAARD und ANDERSON) 1,154 und 1,210. — Wieviel von den Darmgasen im Blut absorbiert und durch die Lungen entfernt wird, steht noch nicht fest. (Amer. Journ. Physiol. 55. 53—64. 1/2. 1921. [9/9. 1920.] State College [Pa.], Inst. f. Ernährungsphysiol.) MÜLLER.

Oskar Baudisch, *Neue Anschauungen über Beziehungen gewisser biochemischer Prozesse zu der sogenannten „sterischen Hinderung“ und zur Komplexsalzbildung*. Es wird an Beispielen gezeigt, daß reaktionsfähige Gruppen wie OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, $-\text{COOH}$ in o- oder p-Stellung im Benzolkern, zu gewissen Resten des Eiweißmoleküles oder zu Bausteinen desselben große chemische Affinität besitzen, und daß derartige Kombinationen mit den erwähnten Seitenresten direkt aus Eiweißabbauprodukten durch Abbau gebildet werden können. Infolgedessen finden sich Verbb. wie o-Aminobenzaldehyd oder Salicylaldehyd, bzw. Salicylsäure nicht nur im pflanzlichen, sondern auch im tierischen Stoffwechsel. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 86—100. 16/2.) BORINSKI.

W. Arnoldi und E. Kratter, *Das Verhalten der Wärmeproduktion bei Diabetes mellitus*. Messung des Stoffverbrauches nach ZUNTZ-GEPPERT, Kohlenhydratkuren. In der Norm beträgt die Wärmebildung pro kg und Minute bei der gleichen Ernährung 14—21 Cal, bei Unterernährung ist sie zuerst niedriger, später höher. Bei Diabetikern fanden Vf. im Beginn der Unterernährung 26 Cal. im Durchschnitt. Ist das Glykogen verbraucht, wird Körperfett verbraucht. Bei negativer N-Bilanz findet man 13 Cal. — Prinzipiell ist die Wärmebildung beim Diabetiker nicht anders als n. Im Aufbau und Gleichgewicht ist sie n., im Abbau um 50% und mehr gesteigert. Nach Verbrauch der Reservestoffe sinkt sie. „Sie ist in weitem Umfang von der Energiezufuhr und Energiebilanz unabhängig.“ (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 22. 92—107. 22/4.) MÜLLER.

E. Aschenheim und S. Meyer, *Der Einfluß des Lichtes auf das Blut*. 220 Blutunterss. an 16 Kindern. Prinzipielle Unterschiede zwischen künstlicher und natürlicher Belichtung (Dauer 5—61 Tage, Quarzlampe und Sonne) fanden sich nicht. Bei anfangs niedrigem Hämoglobin- u. Erythrocytengehalt mit allgemeiner Besserung Anstieg, individuelle quantitative Unterschiede. Stärkere Rkk. bei Säuglingen und jüngeren Kindern. Als Dauerresultat tritt im allgemeinen Zunahme der Lymphocyten und großen Mononucleären häufiger auf, als der Polynucleären und der Ge-

samtlenkocytenzahl. (Gesunde, tuberkulöse, rhachitische, anämische Kinder!) (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 22. 22—33. 28/4. Düsseldorf, Kinderklinik.) MÜ.

Karl Gawalowski, *Röntgenstrahlenwirkung auf Psoriasis*. Die Behandlung der Psoriasis durch kleine Röntgenstrahlendosen wirkt in drei Richtungen: 1. Die Vitalität der konstitutionell dyskratischen Epidermis wird gehoben und führt so statt zur Parakeratose wieder zu n. Verhornung. — 2. Sie hebt die natürliche Resistenz der Zellen. — 3. Sie regt die innere Sekretion lokaler Schutzkörper an. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 157—61. 31/3. Prag, Böhmisches Dermatol. Klinik.) **BORINSKI.**

K. A. Heiberg, *Einige Bemerkungen über die Wirkung fortgesetzter Bogenlampenlichtbäder auf die Haut (und ihre therapeutische Verwendung)*. Bei der Behandlung mit Kohlenbogenlicht kommt es zu einer Hauterneuerung, u. zwar nicht allein zu Beginn der Lichtbäder — wenn auch da am kräftigsten — sondern auch späterhin. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 306—8. 31/3. Kopenhagen, FINSSENS medicinske Lysinast.) **BORINSKI.**

Arnold Zimmer, *Schwellenreiztherapie*. An Stelle des Caseins hat Vf. *kolloidale Kohle, Terpentin u. Yatren* verwandt und damit im Prinzip die gleichen Rkk. und Heilwrkgg. erzielt. Besonders empfohlen wird eine Caseinlg., die durch Yatren sowohl konserviert als auch in ihrer Wirksamkeit dem Caseosan gegenüber noch erhöht ist. (Yatren-Casein schwach = 2% Yatren + 2% Casein. Yatren-Casein stark = 2% Yatren = 5% Casein. Hersteller: Werklaboratorium, Hamburg-Billbrook.) Die Reiztherapie kann nur wirken, wenn das erkrankte Organ zu einer Steigerung seiner Leistung tatsächlich noch fähig ist. Sie ist um so wirksamer, je weiter die tatsächliche Leistung des erkrankten Organes von dem Leistungsoptimum entfernt ist. Bei überschweelliger Dosis, wo sie statt anregend lähmend wirkt, wird sie dieselbe Krankheit, gegen die sie angewendet wird, verschlimmern müssen. Die Dosis des Reizmittels ist demnach so zu wählen, daß dadurch die Schwelle der höchsten Leistungsfähigkeit der Zelle erreicht wird, und kann daher erst in jedem Falle aus der Erfahrung erschlossen werden. (Münch. med. Wchschr. 68. 539—43. 6/5.; Berl. klin. Wchschr. 58. 508—10. 16/5. Berlin, Chirurg. Univ.-Klinik.) **BORINSKI.**

Christian Stoeber, *Zur Caseosanbehandlung von Haut- und Geschlechtskrankheiten*. Caseosaninjektionen hatten bei Lupus vulgaris, Psoriasis, Pruritus wenig oder keine Wrkg. Günstige Erfahrungen wurden bei akuten und chronisch rezidivierenden Ekzemen, bei Furunkulose, Acne vulgaris gemacht, weniger günstige bei Acne rosacea. Weiter wird über Erfahrungen bei Epididymitis und Prostatitis gonorrhoeica, sowie Ulcus molle berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 502 bis 503. 5/5. Berlin, Prof. Dr. MAX JOSEPHS Poliklin. f. Hautkrankh.) **BORINSKI.**

A. Bornstein und H. Prost, *Über den Einfluß des Arsens auf die Oxydationsprozesse bei Mensch und Tier*. Durch therapeutische Dosen verschiedener As-Präparate wird eine Änderung der gesamten Oxydationsprozesse weder beim Menschen, noch im Tiervers. erzielt. Toxische Dosen, in einem Tiervers. protabiert gegeben, ergaben im wesentlichen ein Gleichbleiben des respiratorischen Stoffwechsels, während akute Vergiftungen von einem successiven Steigen der Oxydationen begleitet waren. Zugleich zeigte sich eine vermehrte Lungenventilation, besonders kurze Zeit nach Infektion größerer Dosen; diese vermehrte Lungenventilation war nicht der Grund der gesteigerten Oxydationen. Sie erscheint durch vermehrte Erregbarkeit des Atemzentrums bedingt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 159—69. 16/2. Hamburg, Pharmak. Inst. d. Univ.) **BORINSKI.**

L. Halberstädter, *Zur Mesothoriumbehandlung der Hyperkeratosen bei Röntgenhänden*. Die von HOLZKNECHT (vgl. Berl. klin. Wchschr. 55. 1172; C. 1919. I.

183) empfohlene Methode hat sich in 7 Fällen gut bewährt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 241—45. 31/3. Berlin, Univ.-Inst. f. Krebsforschung.) BORINSKI.

S. de Boer, *Über den Einfluß von Bariumchlorid auf das Froschherz*. Beim Froschherzen verlängert $BaCl_2$ das Refraktärstadium des Ventrikels. Es entsteht Halbrhythmus. Durch Induktionsschlag in einem bestimmten Moment der Diastole oder Pause kann man eine kleine Ventrikelszuckung erzeugen, auf die n. Rhythmus folgt. Durch Induktionsschlag kann man auch n. in halbierten Rhythmus überführen bei Vergrößerung der postkompensatorischen Systole. Ventrikellalternans als Übergangsform beider Rhythmen kommt wie durch Digitalis oder Antiarin auch durch $BaCl_2$ zustande. Den Alternans kann man durch Induktionsschlag in Halbrhythmus umwandeln. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol 187. 283—92. 6/4. [12/1.] Amsterdam, Physiol. Inst.) MÜLLER.

H. Zwaardemaker, *Das radiophysilogische Paradoxon*. (Vgl. Journ. of Physiol. 53. 273; Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 4. 177; C. 1920. III. 19. 522. 1921. I. 1009.) Bei Durchströmung des isolierten Frosch- oder Aulherzens mit Ringerlsg., die 0,04 g $Th(NO_3)_4$ im Liter an Stelle von K enthält, und Übergang zu Ringerlsg. mit 0,17 g KCl im Liter steht das Herz $\frac{1}{2}$ Minute still. Nach Umschaltung auf eine Th-Ringerlsg. mit 0,06 g im Liter steht es $\frac{3}{4}$ Minuten still. Vf. erklärt dies Paradoxon so, daß das Herz bei Anwesenheit von nur einer Art radioaktiver Atome, wie einer Art Strahlen (α oder β), regelmäßig schlägt, dagegen bei Anwesenheit beider stillsteht. Die eine Art hebt die andere auf, da entgegengesetzte Ladungen die Zelloberfläche beeinflussen und sie neutralisieren. Im Sommer ist die paradoxe Wrkg. nicht zu beobachten, ebenso wenig gelegentlich beim frisch isolierten Herzen. Im zweiten Fall tritt sie nach einigen Stdn. auf. (C. r. soc. de biologie 84. 704—6. 23/4. Utrecht.) MÜLLER.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Eine eigenartige, lokalisierte Hautveränderung, hervorgerufen durch intraperitoneale Einspritzung eines Polypeptides*. Intraperitoneale Einspritzungen von Hexaglycylglycin verursachen beim Meeresschweinchen starke Hauterscheinungen, während die niedrigeren Peptide (Di- bis Pentapeptid) diese Wrkg. nicht zeigten. Sie blieb auch regelmäßig aus, wenn das erwähnte Polypeptid unter die Haut gespritzt wurde. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 1—4. 16/2. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Katsuma Abe, *Über die Wirkung des Cocains auf die Blutgefäße des Frosches*. Die Wrkkg. zeigen bei verschiedenen Tierarten, selbst zwischen Temporarien und Esculenten, Abweichungen. Cocain reizt sowohl die Vasodilatoren als die Vasoconstriktoren. Je nach der stärkeren Entw. der betreffenden Nerven bei der einzelnen Tierart variieren daher die Erscheinungen. (Tôhoku Journ. of exp. Med. 1. 382—86. 1920. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. 7. 253. Ref. ATZLER.) SPIEGEL.

Karl Csépai, *Die Wirkung des Papaverins auf die Adrenalinblutdrucksteigerung beim Menschen*. Die Einw. des Papaverins auf die Blutdrucksteigerung durch Adrenalin ist ungleich. In keinem einzigen Falle konnte beim Menschen eine herabsetzende oder aufhebende Wrkg. beobachtet werden. Die Beobachtungen PÁLS im Tiervers. lassen sich auf den Menschen nicht übertragen. (Wien. klin. Wehschr. 34. 186. 21/4. Budapest, I. Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Karl Retzlaff, *Über das Verhalten des Chinins im menschlichen Organismus*. Sehr ausgedehnte, methodisch mit Hilfe von Beobachtungen an Paramäcien genau ausgearbeitete Unterss. Das Chinin wird in den roten Blutkörperchen gespeichert, ist erst nach Hämolyse durch hypotonische Salzlsg. nachweisbar (Gegensatz zu GIEMSA u. SCHAUMANN, Übereinstimmung mit MORGENROTH). Die Lipotide binden also das Chinin, wie Optochin. Der Schwarzwasserfieberanfall erklärt sich als eine Hämolyse dieser mit Chinin beladenen Blutzellen. Die Repulsionshypothese MOR-

GENROTHS wird danach überflüssig. Die Abtötung der Plasmodien erfolgt in der Zelle. Bei Verss. in vitro mit Paramäcien konnte keine negative Chemotaxis (Repulsion) gefunden werden, selbst wenn die Infusorien durch Galvanotaxis an die Chinin enthaltende Stelle herangetrieben werden.

Die Ursache des Versagens von Chinin bei längerem Gebrauch ist nicht durch Gewöhnung infolge vermehrter Zerstörung oder Ausscheidung ohne Resorption, eher durch Gewöhnung der Plasmodien u. erworbene Chininfestigkeit zu erklären. 2—4 Stdn. nach Einnahme per os ist die maximale Konz. im Blut vorhanden (nach 0,3 g 1 : 130000—1 : 200000). Man soll es 3—5 Stdn. vor dem Anfall oder nach NOCHT 5-mal täglich einnehmen. — Bei der Prophylaxe muß nachts, wenn die Anopheles stechen, Chinin reichlich im Blut sein; Einnahme also abends etwa 1 Stde. vor der Dämmerung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 22. 65—91. 22/4. Berlin, III. med. Klinik d. Charité.) MÜLLER.

Ernst Frey, *Die Wirkung von deacetyliertem Helleborein auf das Froschherz*. Alte Helleboreinlsgg. enthalten deacetyliertes Helleborein, das Abnahme der Zuckungshöhen, Vergrößerung der Extrasystolen, Neigung zum Tetanus hervorruft. Die Refraktärzeit ist verkürzt, die kompensatorische Pause fehlt. — Die Abspaltung des Acetylrestes führt im Gegenteil zu Verlängerung der Refraktärzeit, Vergrößerung der Pulse, Neigung zur Kontraktur, Frequenzhalbierung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 22. 54—64. 28/4. Marburg a/L, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

Walter Jacobi, *Über Nirvanolexantheme*. Bericht über einige Fälle von Dermatosen, die mit großer Wahrscheinlichkeit als Nirvanolexantheme aufzufassen sind. Literaturübersicht. Vf. nehmen analog den Erklärungen, die WOLFF-EISNER für die Entstehung der Jodurticaria und BRUCK für die Jodoformidiosynkrasie gegeben hat, an, daß durch irgend eine Kupplung eines im Nirvanolmolekül vorhandenen Radikals (Phenyl- oder Imidogruppe) mit dem menschlichen Eiweißmolekül körpereigenes in körperfremdes Eiweiß umgewandelt wird, und daß es durch Entstehung von „Reaktionskörpern“ bei bestimmten Menschen bei abermaliger Aufnahme des Mittels zu Überempfindlichkeitserscheinungen gegen dieses kommt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 353—66. 31/3. Jena, Psychiatrische Univ.-Klin.) BORINSKI.

E. Bardier und A. Stillmunkès, *Überempfindlichkeit chloraloser Tiere gegen Adrenalin*. Kaninchen zeigen gegen Adrenalin (0,05 mg pro kg subcutan, 0,33 mg der 1‰ig. Lsg. intravenös) bei Chloralosenarkose hochgradige Überempfindlichkeit. Sie sterben unter den Zeichen des Lungenödems. Die Narkose allein ist daran nicht schuld. Umgekehrt fanden GAUTRELET u. BRIAULT (C. r. soc. de biologie 1913. II. 40) die Chloraloseanästhesie durch Adrenalin beim Hund erheblich vertieft. (C. r. soc. de biologie 84. 766—67. 30/4.* Toulouse, Lab. f. exp. Pathol.) MÜLLER.

Otto Sachs, *Behandlung der Psoriasis vulgaris mit intravenösen Injektionen einer 20‰igen sterilen Natrium salicylicum-Lösung*. Vf. berichtet über seine Erfahrungen bei 34 Fällen. Die Methode eignet sich nur für frische Fälle, während ältere sich nur wenig oder garnicht beeinflussen lassen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 185. 21/4.) BORINSKI.

H. Ziemann, *Über die Behandlung des Maltafiebers und des infektiösen Abortes der Rinder mit Kollargol und ähnlichen Präparaten*. In vier bakteriologisch festgestellten Fällen von Maltafieber, die bis dahin jeder therapeutischen Beeinflussung getrotzt hatten, wurde durch endovenöse Injektion von 2, bzw. 4 ccm einer 2‰ig. Kollargollsg. sofortige Heilung erzielt. Vf. empfiehlt die gleiche Behandlung bei dem infektiösen Abort der Rinder, dessen Erreger mit dem des Maltafiebers nahe verwandt ist. Statt Kollargol läßt sich wahrscheinlich auch *Argochrom* oder

Fulmargin verwenden. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 500. 5/5. Berlin, Pathol. Museum d. Univ.)

BORINSKI.

W. Cordes, *Zur Therapie der Balantidiencolitis*. Bericht über gute Erfolge bei der Behandlung der Balantidiencolitis mit *Emetin*. (Münch. med. Wchschr. 68. 484. 22/4. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.)

BORINSKI.

G. J. Lührs, *Über die Wirksamkeit der gebräuchlichsten Reizmittel für die blutbildenden Organe*. Es wird über günstige Erfolge durch intravenöse Injektionen mit *Elektroferrol* berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 564. 19/5. Lindenfels i. Odenwald, Sanatorium Dr. SCHMITT.)

BORINSKI.

Heinrich Hörlein, *Über das Solarson*. Kurzer Bericht über die Herst. und Eigenschaften des Solarsons. In analoger Weise, wie E. FISCHER bei der Darst. des Elarsons aus Behenolsäure und $AsCl_3$, haben CALLEN u. GRÜTEFFEN an das Heptin $AsCl_3$ angelagert. Aus dem Additionsprod. entsteht durch Einw. von W. Heptinchlorarsenoxyd, aus diesem durch Oxydation die Heptichlorarsinsäure. Diese kristallisiert in feinen Blättchen vom F. 115° und enthält ca. 30% As (genau 29,29%). Handelssolarson ist die 1%ig. isotonische Lsg. des NH_4 -Salzes dieser Säure. Ein Vorzug bei Gebrauch des Solarsons ist das Fehlen des Knoblauchgeruchs in der Ausatemungsluft. Diese Eigenschaft ist bedingt durch die Konst. der Solarsonsäure, die keine Möglichkeit zum Entstehen von Kakodylverb. bietet. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 334—40. 31/3. Wissenschaftl. Lab. d. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co.)

BORINSKI.

Reiff, *Mercapfin zur Behandlung der Magen- und Darmerkrankungen der Hunde*. Mercapfin (vgl. ROTH, Berliner Tierärztl. Wchschr. 1920. Nr. 23; C. 1920. III. 604) bräunt sich von 240° ab und wird bei 290° zers. Es ist ll. in W. und wird durch Aceton, Methylalkohol und HCl zers. Das Präparat (Herst.: Chemisch-Pharmazeutische Werke, Bad Homburg A.-G.) hat sich bei Verdauungskrankheiten des Hundes gut bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 224—25. 30/4. Mainz.) Bo.

Leopold Freund, *Die Therapie der Bartkrankheit (mit besonderer Berücksichtigung der Terpentinsalbe)*. Bei oberflächlichen Trichophytien wendet Vf. ein beliebiges Verf. an, das eine intensive Abschälung der Epidermis bewirkt. Empfohlen werden besonders Kombination von Jodtinkturpinselungen der Plaques mit nachfolgender Applikation einer 5%ig. weißen Quecksilberpräcipitatsalbe oder die noch schneller zum Ziel führende Jontophorese mit Zinkkationen. Röntgenbestrahlung wird abgelehnt. Diese kommt nur in Betracht in Fällen mit tiefen, diffusen und knotigen Infiltraten, welche oft bis in das subcutane Gewebe reichen. Um eine schädliche Wiederholung der Röntgenbestrahlung zu vermeiden, wird entweder Bestrahlung mit der Quecksilberquarzlampe empfohlen oder folgendes Verf.: Zunächst wird auf die kranke Hautstelle mit einer harten Röhre eine Epilationsdosis verabfolgt. Nach Eintritt des Epilationsaffektes wird die kahle Hautstelle 5—6 Wochen hindurch zweimal täglich mit folgender Salbe eingerieben: Ol. Terebinthinae rectific. puri 2,5; Picis liquidae 2,5; Vaselini pur. americ. 50,0. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 434—42. 16/2. Wien, Garnisonsspital Nr. 2.)

BORINSKI.

L. Hauck, *Auftreten universeller Dermatitis nach Silbersalvarsannatrium*. Im Gegensatz zu den früher (vgl. Deutsch. med. Wchschr. 47. 13; C. 1921. I. 467) gemachten Erfahrungen hat Vf. in letzter Zeit nach Silbersalvarsaninjektionen häufig Exantheme, darunter fünfmal universelle Dermatitis, auftreten sehen. Mitteilung der Krankengeschichten. Es wird empfohlen, das Ag Salvarsan vorsichtig zu dosieren (0,2 bei Frauen, 0,25 bei Männern) und zwischen den einzelnen Injektionen genügend große Zeitabstände zu lassen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 260—83. 31/3. Erlangen, Medizin. Klinik.)

BORINSKI.

Rudolf Krösing, *Zur Behandlung der Lues mit Silbersalvarsan*. Silbersalvarsan besitzt im allgemeinen eine zufriedenstellende Wrkg. auf die klinischen Erscheinungen der Syphilis. Die Wrkg. auf das serologische Verh. ist wechselnd. Frühsyphilis mit positiver Rk. wird sicher durch 2—2,5 g negativ, ältere Allgemeinsyphilis mit positivem Wassermann nur in $\frac{1}{3}$ der Fälle. Abgesehen von belanglosen Temperatursteigerungen und ganz seltenen ebenfalls belanglosen anderen Nebenwrkkg. wird Silbersalvarsan gut vertragen. Es ist dem Neosalvarsan gleichwertig, aber weniger zersetzlich und darum weniger giftig. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 575—78. 31/3. Stettin, Städt. Krankenh.) **BORINSKI.**

Viktor Pranter, *Über eine kombinierte Behandlungsmethode mit Zucker und Salvarsan (Stejskal-Pranter)*. Nachdem Vf. gemeinsam mit STEJSKAL (vgl. Wien. klin. Wchschr. 34. 36; C. 1921. I. 958) zunächst Zucker und Salvarsan derartig angewendet hat, daß zuerst die Traubenzuckerlsg. u. 20 Stdn. nachher Neosalvarsan intravenös eingespritzt wurde, sind sie später zur intravenösen Einverleibung von in Zuckerlsgg. (10 : 20) gel. Salvarsan übergegangen. Die Salvarsan-Zuckerlsgg. sind beständiger, als die Lsgg. des Salvarsans in reinem W. Über günstige klinische Erfahrungen wird berichtet. (Wien. klin. Wchschr. 34. 183—84. 21/4. Wien, Krankenh. d. Barmh. Brüder.) **BORINSKI.**

Wade H. Brown und Louise Pearce, *Superinfektion bei experimenteller Syphilis nach Anwendung von unzureichenden Dosen von Salvarsan oder Neosalvarsan*. Die Frage der syphilitischen Reinfektion ist zurzeit strittig. Man weiß nicht, ob Salvarsan oder Neosalvarsan den Immunitätsvorgang und die Resistenz irgendwie beeinflussen. Bei Kaninchensyphilis wurde nach Auftreten des starken Primäreffekts (18 Tage) mit Salvarsan oder Neosalvarsan (0,2%ig. Lsg., 6, bzw. 9 mg pro kg) behandelt. 5 Tage danach wurden einige Tiere reinfiziert. Die Dose hatte nicht genügt, um die erste Infektion zu beseitigen. Unbehandelte Tiere waren gegen Reinfektion refraktär, behandelte dagegen hoch empfindlich. Sie bekamen die gleichen Primäreffekte, wie bei der ersten Infektion. Die Arsenikalien vermindern also die „Immunität“ gegen die Spirochäteninfektion. (Journ. exp. Med. 33. 553—67. 1/5. [21/2.] New York, ROCKEFELLER-Inst.) **MÜLLER.**

Walther Bennisson, *Über intravenöse Novasurol-Neosalvarsanbehandlung der Lues*. Die einzeitige intravenöse Novasurol-Neosalvarsanbehandlung, kombiniert mit intravenösen Novasurolinjektionen, ist schmerzlos und wird gut vertragen. Die manifesten Erscheinungen und die WASSERMANNsche Rk. werden günstig beeinflusst. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 503—4. 5/5. Berlin.) **BORINSKI.**

Julius Heller, *Weitere Mitteilungen über schwere Arsenmelanosen und Hyperkeratosen nach kombinierter Neosalvarsan- und Salicylquecksilberbehandlung*. (Vgl. Berl. klin. Wchschr. 55. 1039; C. 1919. I. 189.) Bericht über 5 Fälle schwerster Dermatitis nach der oben genannten Behandlung, von denen zwei tödlich verliefen, die übrigen gerettet werden konnten. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 309—21. 31/3. Berlin-Tempelhof, Garnisonlazarett) **BORINSKI.**

Otto Müller, *Ecrasol, ein neues Krätzeheilmittel*. Empfehlung von Ecrasol (fl. Styraxseife). (Dtsch. med. Wchschr. 47. 510. Berlin.) **BORINSKI.**

Ferdinand Flury, *Über Kampfgasvergiftungen. I. Über Reizgase*. Es werden die Stoffe aufgeführt, die im Gaskampfe benutzt wurden. Mit Ausnahme der Blausäure gehören sie zu den lokal reizend wirkenden Substanzen, die besonders in den Hohlräumen der Atemwege schwere Veränderungen hervorrufen können. Die Giftwrkg. läßt sich am bequemsten ausdrücken durch die HABERSsche Formel $c \cdot t = W$, in der c die Zahl der mg des im ccm der eingeatmeten Luft vorhandenen Giftstoffes, t die Zeit in Minuten, während der die Luft mit den Giftgehalte c eingeatmet wird, und W das Wirkungsprod., z. B. beim Eintritt tödlicher Wrkg. auch das „Tödlichkeitsprod.“ bedeutet. Bei den Reizgasen vom Typus des Phosgens ist die

den Prodd. *c-t* entsprechende tödlich wirkende absol. Giftmenge unabhängig von der Konz. und praktisch konstant. Dagegen hängt bei den resorptiv wirkenden Gasen, z. B. Blausäure, die Endwrkg. von der jeweiligen Konz. ab. Eine allgemein gültige „letale Dosis“ existiert deshalb für die letztgenannten Verbb. nicht. Der Wirkungsmechanismus der Kampfgase steht im engsten Zusammenhang mit ihrer Flüchtigkeit, Oberflächenaktivität, mit ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit, z. B. ungesättigte Natur und hydrolytische Spaltbarkeit. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 1—15; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. 7. 254—55. Ref. FLURY.)

SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

K. L. Gad-Andresen, *Die Verteilung des Harnstoffes im Organismus*. Zwischen Plasma oder RINGERScher Lsg. und Blutkörperchen ergab sich für Harnstoff der Verteilungskoeffizient 0,72—0,80, zwischen Plasma und den Sekreten des Organismus 1, zwischen Plasma und wasserfreiem Fett 0,07. In allen Geweben, außer Fettgewebe und im Blute ist die Harnstoffkonz. gleich. In den Sekreten nimmt sie bei lebhafter Sekretion ab. Zwischen der Konz. in den verschiedenen Sekreten, außer Tränen und Schweiß und derjenigen im Blute, besteht Gleichgewicht, sehr wahrscheinlich auch zwischen dieser und derjenigen im Gewebe. Auch die NH_3 -Konz. ist im Blute, in Organen und Sekreten gleich. (Biochem. Ztschr. 116. 266 bis 302. 2/5. [1/2.] Kopenhagen, Zoophysiol. Lab. d. Univ.)

SPIEGEL.

Hans H. Weber, *Über die Rolle der Milchsäure bei der Bildung und Lösung der Muskelstarre*. Ein trocken hergestellter Muskelbrei von Froschmuskeln wurde in einem mit Rindsdarm überzogenem Ösmometer auf sein Wasseranziehungsvermögen hin durch Ablesung an einer Hg-Capillare beobachtet. Milchsäurekonz., wie sie sich im Muskel bei Starre mit Kontraktion bilden, wirken enorm stark quellend, was auch durch die Salze der RINGERSchen Lsg. nicht gebindert wird. Der Eintritt der Muskelstarre ist, wie v. FÜRTH annahm, durch Milchsäurequellung zu erklären. Hitzeokoagulierter Brei nimmt bei HCl-Quellung auch aus physiologischer NaCl-Lsg. weniger W. auf als frischer. — Die Entquellung von säuregequollenem Eiweiß durch 1%ig. Rhodankaliumlsg. erklärt sich durch Entionisierung, nicht durch Gerinnung. Diese tritt erst nach weitgehender Entquellung ein. — Die Starrelösung ist keine Entquellung, sondern eine Zerstörung der die Quellungsverkürzung bedingenden Struktur durch Verflüssigung. Der eintretende Substanzverlust erklärt die Gewichtsabnahme bei der Starrelösung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 187. 165—92. 6/4. 1921. [12/11. 1920.] Rostock, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

Jakob K. Parnas, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel der isolierten Amphibienmuskeln*. II. (I. vgl. PARNAS u. WAGNER, Biochem. Ztschr. 61. 387; C. 1914. I. 2062.) I. Methoden. Das von PARNAS u. WAGNER benutzte analytische Verf. wird insoweit abgeändert, als die Einw. von Säure auf das Muskeleiweiß vermieden und dieses sobald wie möglich durch sd. W. koaguliert wird. Die N-haltigen Extraktivstoffe werden durch Phosphorwolframsäure gefüllt, wodurch eine genügende Reinigung der Extrakte für die folgende Kohlenhydratbest., entgegen der Ansicht von FORSCHBACH u. SCHÄFER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 82. 344; C. 1918. II. 1052), erreicht wird. — II. Über den mechanischen Wirkungsgrad der Kohlenhydratverbrennung im Muskel. Die aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Werte, deren Berechnung ausführlich begründet wird, führen für den mechanischen Wirkungsgrad der Kohlenhydratverbrennung in den Gastrocnemiusmuskeln zu dem Faktor 0,35, in den Sartoriusmuskeln zu 0,5 in guter Übereinstimmung mit dem von HILL (Journ. of Physiol. 48. XII) ermittelten Wirkungsgrad des Energieumsatzes. (Biochem. Ztschr. 116. 71—88. 2 Tafeln. 2/5. 1921. [30/12. 1920.] Warschau, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Jakob K. Parnas, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel der isolierten Amphibienmuskeln*. III. Umsatz in Muskeln pankreasdiabetischer Tiere. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 116. 71; vorst. Ref.) Beim pankreasdiabetischen Frosch beträgt der Ruheverbrauch 0,07% des Muskelgewichtes in 30 Stdn., ist somit von ähnlicher Größenordnung wie in n. Muskeln. Der Milchsäuregehalt ist im Ruhezustande und im Maximum ebenfalls genau wie beim n. Tiere; ebenso blieben die Fähigkeit, Kohlenhydrate in Milchsäure zu verwandeln, die Äquivalenz der zersetzten Kohlenhydrate und der gebildeten Milchsäure unter anaeroben Bedingungen u. die Milchsäureverbrennung im O_2 unverändert, ferner die Erholungsatmung der Muskeln. Dagegen zeigte sich der Wirkungsgrad der Kohlenhydratverbrennung beim Muskel des pankreaslosen Frosches geringer, während der Kohlenhydratverbrauch in der Arbeit der gleiche war. — Im Anschluß hieran wird die Theorie des Diabetes erörtert. (Biochem. Ztschr. 116. 89—101. 2/5. 1921. [30/12. 1920.] Warschau, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SP.

P. Junkersdorf, *Beiträge zur Physiologie der Leber*. III. Das Verhalten der Leber bei Glykogenmast. (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 254; C. 1921. III. 135.) Durch Mästung mit Eiweiß und Kohlenhydraten erzielt man beim Hund Glykogenmast der Leber. (Maximum 16,44%) Die Leber ist dabei wasser- und fettärmer als n. Das Lebergewicht steigt, doch nicht proportional der Glykogenzunahme (Maximum 12,43% des Körpergewichtes), auf das 3—4-fache des n. Gewichts. Es wird Eiweiß in der Leber angesetzt infolge gesteigerter Zellinanspruchnahme durch die Mast und besonders des hohen Eiweißangebots, auch durch Ablagerung von Reserveeiweiß. — Die der Mast voraufgehende Art und Menge der Nahrung beeinflussen die Glykogenanhäufung, den Fett- und Wassergehalt. — Die Leber, wie die Verdauungsorgane überhaupt, passen sich der Art und Menge der Nahrung an. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 187. 269—82. 6/4. [17/1.] Bonn, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Johan Almkvist, *Histologische Studien über mercurielle Hautveränderungen*. Die mitgeteilten Unterss. lassen die Annahme zu, daß die Quecksilberintoxikation zunächst durch Sympathicuslähmung oder auf andere Weise eine Gefäßerweiterung mit Ödembildung hervorruft, und später hinzutretende Bakterienentw. entzündliche Veränderungen erzeugt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 14—25. 16/2. Stockholm, Syphilidol. Klinik des Karolinischen Inst.) BORINSKI.

Stefan Robert Brünauer, *Über mikrochemisch-histologisch nachgewiesenes Arsen bei Hyperkeratosis arsenicalis*. In einem Fall, der nach 1½-jährigem internen Gebrauch von FOWLERScher Lsg. Erscheinungen von Hyperkeratosis arsenicalis darbot, konnte in einer exzidierten hyperkeratotischen Hautpartie As_2S_3 nachgewiesen werden. Das As_2S_3 befindet sich besonders reichlich im Rete Malpighi, in den Schweißdrüsen und deren Ausführungsgängen, sowie in den Nerven, weniger reichlich im Stratum corneum u. den Gefäßen des Papillarkörpers u. des subpapillären Netzes. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 186—98. 16/2. Wien. Allgem. Krankenh. Staatl. Serotherapie Inst.) BORINSKI.

Kurt Doessekker, *Beitrag zur Kenntnis der Kalkablagerungen, mit spezieller Berücksichtigung der sog. verkalkten Epitheliome der Haut*. Kurzes Referat über die bei den verschiedensten Kalkablagerungen beobachteten Vorgänge, deren Entstehung, Verlauf und Bedeutung, sowie Beschreibung eigener Befunde. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 260—98. 16/2. Bern, Dermatol. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

John Oglethorpe Wakelin Barratt, *Die Wirkung von Natriumhydroxyd auf die Gerinnung des Fibrinogens*. (Vgl. Biochemical Journ. 14. 189; C. 1920. III. 109.) In dem Maße, wie NaOH dem Citratplasma zugesetzt wird, verursacht es schrittweise Verschwinden des Fibrinogens aus jenem. Die Fibrinfibrillen, die in dem auf Zusatz von Thrombin sich bildenden Gel auftreten, nehmen an Umfang und Zahl ab und verschwinden schließlich aus dem Bereich ultramkr. Sichtbarkeit;

dann kann noch Gelbildung beobachtet werden, aber das Gel erscheint bei mkr. Beleuchtung strukturlos; schließlich hört auch diese B auf. Irgendeine Wrkg. des Alkalis auf Thrombin war nicht festzustellen. (Biochemical Journ. 15. 4—10. 1921. [28/10. 1920.] LISTER Inst.)

SPIEGEL.

John P. Peters jr., David P. Barr und Frances D. Rule, I. *Die Kohlensäureabsorptionskurve und Kohlensäurespannung des Blutes von normalen ruhenden Individuen.* Bei 3 n. Personen betrug die CO_2 -Kapazität bei 40 mm CO_2 -Spannung und Körpertemp. im Mittel 49 Volum-%. Die individuellen Differenzen sind konstant. Die von Vf. gefundenen Zahlen stimmen mit denen von HALDANE, HENDERSON u. a., nicht mit denen von H. STRAUB überein. Die alveolare CO_2 -Spannung schwankt im allgemeinen entsprechend $p_{\text{H}} = 7,42-7,29$. Die CO_2 -Spannung des Arterienblutes entspricht $p_{\text{H}} = 7,23-7,45$; ihr entspricht die Alveolarspannung im gleichen Moment nicht genau. Diese kann 10—11 mm tiefer liegen. Die CO_2 -Spannung des ohne Stauung durch Punktion entnommenen Venenblutes der Armvene ist höher, als andere Forscher für gemischtes Venenblut durch Sackmethoden fanden. Differenz von arteriellem und venösem Blut: 0,8—10 mm CO_2 -Spannung bei fast identischer p_{H} . (Journ. Biol. Chem. 45. 489—536. Febr. 1921. [2/12. 1920.] New York, Bellevue-Hosp.)

MÜLLER.

John P. Peters, jr. und David P. Barr, II. *Die Kohlensäureabsorptionskurve und Kohlensäurespannung des Blutes bei kardialer Dyspnoe.* (I. vgl. PETERS, BARR und RULE, Journ. Biol. Chem. 45. 489; vorst. Ref.). Bei drei von sieben Patienten mit kardialer Dekompensation fanden sich tiefe CO_2 -Spannungskurven, die nach Aufhören der Cyanose und Dyspnoe der Norm näher kamen. Ein tiefer Kurvenverlauf deutet nicht auf Schwere der Krankheit hin. Nur die CO_2 -Kapazität des frischen Blutes, nicht die des Oxalatplasmas gibt die Dicarbonatmenge richtig an. Leider ändert sich die CO_2 -Bindung des Blutes aber sehr schnell beim Stehen. Man muß daher das Blut vor dem Absetzen des Plasmas mit einem Standard- CO_2 -Gemisch sättigen, um den Alkaligehalt zu bestimmen. Für den respiratorischen Stoffwechsel muß man aber allein das ganz frische Blut benutzen. — Bei kardialer Dyspnoe war die Differenz von arterieller und alveolarer CO_2 -Spannung 13—19 mm. Zweimal fand sich bei niedriger p_{H} CO_2 -Retention. Die Ursachen der Dyspnoe sind: Zur n. CO_2 -Entlüftung ist übernormale Ventilation nötig. Dazu muß die Differenz von CO_2 des Lungenblutes und in den Alveolen größer als n. sein. Bisweilen ist auch die Zirkulationsgeschwindigkeit abnorm langsam. Selten ist die Alkalimenge vermindert. Zweimal war das Atemzentrum untererregbar gegenüber p_{H} des Blutes. (Journ. Biol. Chem. 45. 537—70. Febr. 1921. [2/12. 1920.] New York.)

MÜLLER.

David P. Barr und John P. Peters jr., III. *Die Kohlensäureabsorptionskurve und Kohlensäurespannung des Blutes bei schwerer Anämie.* (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 537; vorst. Ref.). Anämische haben eine flachere CO_2 -Kurve als n. (6 Fälle). Die Abflachung entspricht nur zum Teil dem geringen Blutfarbstoffgehalt CO_2 wird schlechter absorbiert (CO_2 -% bei 40 mm 56,5 gegen 49 n.) und abgegeben. 3 mal war p_{H} im arteriellen Blut relativ niedrig, 1 mal 7,47, im venösen Blut 7,32 bis 7,38. Änderungen der CO_2 -Spannung bewirken relativ geringe Änderungen des CO_2 -Gehalts, aber große der p_{H} (Differenz der CO_2 -% bei 60 und 40 mm 5,6 gegen 6,8 n.). So erklärt sich die Dyspnoe bei Anämie. (Journ. Biol. Chem. 45. 571—92. Febr. 1921. [2/12. 1920.] New York.)

MÜLLER.

Jonathan Meakins, *Beobachtungen über die Gase des menschlichen arteriellen Blutes bei gewissen Lungenkrankheiten und ihre Behandlung mit Sauerstoff.* (Vgl. MEAKINS und DAVIES, Journ. of Pathol. and Bacteriol. 23. 451; C. 1921. III. 68.) Bei Kranken (Bronchitis, Emphysem, Asthma, Pneumonie) war das arterielle Blut nur zu 91—80% (statt 95) mit O_2 gesättigt, O_2 -Atmung bewirkte Steigerung. Die

CO₂ war im Blute häufig vermindert (Überventilation?). (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 24. 79—90; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 519. Ref. LOEWY.) SP.

Nathan F. Blau und Samuel T. Nicholson jr., *Fettstoffwechsel bei Diabetes mellitus*. Bei allen schweren Fällen steigen infolge der Hungerkur zu Anfang Blutlipide an bei fallendem Blutzucker. In den leichten Fällen bewegt sich Blutfett dem Blutzucker parallel, wobei ersteres sich langsamer nach abwärts bewegt als letzterer. Etwas schwerere Fälle zeigen konstanten, hohen Blutfettgehalt bei Abnahme des Blutzuckers. Bei allen Fällen dieser dritten Gruppe hatte sich die Stoffwechselstörung im Anschluß an akute oder chronische (Lues) Infektionen entwickelt. (Arch. of internal Med. 26. 738—50. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 180. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

C. H. Bunting und John Huston, *Das Schicksal der Lymphocyten*. Die Lymphocyten treten aus den lymphoiden Organen in die Lymphbahnen ein und gelangen durch den Ductus thoracicus ins Blut. In ihm findet man immer mehr Lymphocyten als im zirkulierenden Blute. Die Zellen werden nicht im Blute zerstört, sondern wandern durch das Gefäßendothel in die Schleimhäute und verlassen durch deren Oberfläche den Körper. Besonders stark benutzt wird dieser Weg im Magendarmkanal. Die Tätigkeit der Lymphocyten spielt sich in der Darmschleimhaut ab. Beim Kaninchen, bei denen die Verss. angestellt wurden, kann man in 10 Min. 1 cem Ductus thoracicus-Lymph gewinnen. Die Milz war vor den Zählungen entfernt worden. (Journ. exp. Med. 33. 593—600. 1/5. [21/2.] Madison, Univ. of Wisconsin.) MÜLLER.

Otto Fürth und Fritz Lieben, *Colorimetrische Untersuchungen über das Tryptophan*. V. Zur Kenntnis der Proteine der Immunsere und ihres Tryptophangehaltes. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 116. 224; C. 1921. III. 231.) Bei den untersuchten Immunsereen von Pferden gegenüber Dysenterie, Diphtherie u. Tetanus zeigte sich vermehrter Eiweißgehalt, wesentlich auf Rechnung der Pseudoglobulinfraktion. Eine Verschiebung des Tryptophangehaltes ließ sich nicht nachweisen. (Biochem. Ztschr. 116. 232—36. 2/5. [29/1] Wien, Physiol. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

K. Aoki und T. Konno, *Über die Beziehung zwischen der Haupt- und Mitagglutination*. III. Mitteilung. *Beobachtungen über die Mitagglutination von Typhusbacillen während der Immunisierung von Kaninchen mit Paratyphus-B-Bacillen*. Die Vff. hatten früher das Verh. der Mitagglutinine (gegen Paratyphus B) beim gegen Typhus immunisierten Kaninchen verfolgt u. beobachtet, daß die Hauptagglutinine in der ersten Phase, die Mitagglutinine erst in späteren Phasen auftraten, und daß sie Werte erreichen konnten, die diejenigen der Hauptagglutinine erreichten. Jetzt stellten sie den umgekehrten Vers. an: Sie immunisierten Kaninchen gegen Paratyphus B und beobachteten die Mitagglutinine gegen Typhusbacillen. Sie fanden prinzipiell das gleiche Verh.; nur stieg der Typhustiter niemals auch nur annähernd bis zur Höhe des Hauptagglutinintiters. (Tōhoku Journ. of exp. Med. 1. 475—92. 1920. Sendai, Univ.) SELIGMANN.**

Karl W. Jötten, *Der Einfluß wiederholter Aderlässe auf die Antikörperbildung*. Bei Kaninchen, deren Antikörperkurve nach Immunisierung mit abgetöteten Typhusbacillen bereits absteigende Werte erkennen ließ, konnten Agglutininsteigerungen durch wiederholte Aderlässe nach der von HAHN u. LANGER angegebenen Methode nicht erreicht werden. Erhebliche Agglutininsteigerungen konnten dagegen bei mit abgetöteten Typhusbacillen immunisierten Kaninchen hervorgerufen werden, wenn mit regelmäßigen Aderlässen schon kurze Zeit nach der letzten Bacillinjektion begonnen wurde. Nach kleineren und größeren täglichen Blutentnahmen konnte bei Typhusbacillenträgerkaninchen längere Zeit eine Vermehrung des Agglutiningehaltes des Serums beobachtet werden. Die Agglutininsteigerung ist hierbei wahrscheinlich auf erneute Blutinfektionen zurückzuführen. Eben solche

Agglutininsteigerungen konnten bei Bacillenträgerkaninchen durch intracutane Vaccineimpfungen und durch intravenöse oder subcutane Injektionen von steriler Kuhmilch hervorgerufen werden. (Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt 52. 626—34. Dez. 1920.)

BORINSKI.

Waldemar Loewenthal, *Berichtigung zu meinen „Erklärungsversuchen für die Ruhragglutination durch Schwangerenserum“*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 439; C. 1921. I. 695.) Infolge einer aus dem Werke von MICHAELIS (Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, 188) übernommenen Unrichtigkeit in der Zusammenstellung der [H] von Phosphatgemischen ist deren Einfluß falsch interpretiert worden. Es handelt sich nicht um Alkali-, sondern um Säureagglutination der Ruhrbakterien. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 454—55. 13/5. Bern)

SPIEGEL.

U. G. Bijlsma, *Hat Einspritzung von Adrenalin einen Einfluß auf die Fähigkeit zur Antikörperbildung?* (Vgl. BORCHARDT, Therap. Halbmonatsh. 34. 536; C. 1920 III. 898.) Bei Kaninchen konnte weder nach subcutaner, noch nach intravenöser Einspritzung von Adrenalin, noch auch nach einseitiger Nebennieren-ausschaltung eine deutliche Änderung der Fähigkeit zur B. von Agglutininen oder Hämolsinen festgestellt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 246—47. 11/5. 1921. [Dez. 1920.] Utrecht, Zentrallab. f. d. Volksgesundh.)

SPIEGEL.

W. Heubner, *Notiz zu Friedberger und Putter: „Über die Wirkung von feindispersen Substanzen auf Blutkörperchen usw.“* Gegenüber der Äußerung der Genannten (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 227; C. 1921. I. 310), daß nur anorganische Substanzen hämolytisch wirken, verweist Vf. auf das gegenteilige Ergebnis von SCHÖNFELD (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 84. 97; C. 1919. I. 187) mit Paraffinsuspensionen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 455. 13/5. Göttingen.)

SPIEGEL.

E. Friedberger und **E. Putter**, *Bemerkungen zu vorstehender Notiz von W. Heubner*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 455; vorst. Ref.) Die beanstandete Äußerung sollte sich nur auf das negative Verh. der geprüften organischen Substanzen beziehen. Übrigens war die von SCHÖNFELD beobachtete Hämolyse äußerst minimal. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 456. 13/5.)

SPIEGEL.

Wilhelm Spät, *Zur Frage der Kocktostabilität gebundener Immunkörper*. In Übereinstimmung mit BESSAN und entgegen FRIEDBERGER fand Vf. in Verss. mit Komplementbindung und Agglutination die angebliche Hitzebeständigkeit der gebundenen Immunkörper nicht bestätigt. Sie werden vielmehr durch Kochen während $\frac{1}{4}$ Stde. zerstört. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 241—45. 11/5. Kladno, Werksspital d. Prager Eisenind.-Gesellsch.)

SPIEGEL.

Hans Much und **Hans Schmidt**, *Über Lipoidantikörper und Wassermannsche Reaktion*. Wird einem WASSERMANNschen negativen Kaninchen 2 ccm M. Tb. F. (1 : 10000), d. h. das reine Tuberkelbacillenlipoidpartigen, oder 3 ccm einer 1 : 500 verd. Leucinlg. in die Vene gespritzt, so wird die WASSERMANNsche Rk. in jedem Fall vorübergehend positiv. Wird einem vorher WASSERMANNschen positiven Kaninchen 0,5 ccm und später 1,0 ccm einer 1 : 1000 mit NaCl-Lsg. verd. HgCl₂-Lsg. in die Vene gespritzt, so wird die WASSERMANNsche Probe vorübergehend stark positiv mit Selbsthemmung, nach 3 Tagen schwächer positiv und nach nochmaliger Einspritzung von 1,0 ccm negativ. Wird einem nach WASSERMANN schwach positiv reagierenden Kaninchen gleichzeitig Leucin und Hg in die Vene gegeben, so wird und bleibt die WASSERMANNsche Probe negativ. Demnach vermag sowohl eine reine Aminosäure, als auch ein reines Lipoid die vorher negative Rk. im Körper positiv zu machen. In Übereinstimmung mit WASSERMANN wurde gefunden, daß durch die Einw. von Hg die positive Rk. verschwindet. Dies Verh.

steht im Einklang mit der therapeutischen Wrkg. des Hg bei Lues: schnelles Verschwinden der WASSERMANNschen Probe, aber keine Vernichtung der Spirochäten. — Die WASSERMANNsche Rk. hängt nur mittelbar mit dem Erreger zusammen. Sie wird durch Stoffwechseleränderungen herbeigeführt, die durch die Spirochäte veranlaßt werden. Diese Stoffwechseleränderungen lösen Immunkörperbildung aus. Das Antigen ist dabei ein Organlipoid. Der Antikörper ist also ein Lipoidantikörper. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 552—53. 19/5. Hamburg-Eppendorf, Inst. f. Patholog. Biologie.) BORINSKI.

C. H. Browning und G. Haswell Wilson, *Die Antigenfunktionen des Globins mit einer Bemerkung über die Unabhängigkeit der Eigenschaften der Serums- und Gewebeproteine voneinander, bewiesen durch das Fehlen von Antikörpern im Globin eines immunisierten Tieres.* Mit Meerschweinchen- oder Rinderglobin erzeugte Antisera von Kaninchen geben (nicht immer) mit solchem Globin bei Eihaltung bestimmter quantitativer Verhältnisse und geeigneter [H] intensive Komplementbindung, nicht mit Serumeiweiß oder Erythrocyten. Artspezifität nur durch Globin von Meerschweinchen, während das Rinderantiglobin auch auf Globine von Ziegen, Enten, Meerschweinchen wirkte. — Ein mit Rindererythrocyten immunisiertes Kaninchen hatte hämolytischen Amboceptor in seinem Serum, nicht aber im Globin seiner Blutkörperchen. (Journ. of Immunol. 5. 417—28. 1920. Glasgow, Univ.; West. Infirm.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 235—36. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

Alice C. Evans, *Mangelnder Parallelismus zwischen den serologischen Eigenschaften der Meningokokken und ihrer tödlichen Wirkung auf Kaninchen.* Verss. mit intravenöser Einverleibung massiver Meningokokkenmengen, wobei keine Vermehrung der einverleibten Kokken, der Tod vielmehr durch Vergiftung eintritt, zeigen, daß die aktive Immunisierung hiergegen mittels lebender Meningokokken nicht monovalent ist, sondern auch gegenüber heterologen Varietäten schützt. Die Antiendotoxine, bezw. Toxine der Meningokokken sind also gleichwertig und unabhängig von ihrer serologischen Eigenart. (Journ. of med. research 42. 33—48. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 240. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

Werner Rosenthal, *Phagocytose durch Endothelzellen.* Durch Verss. mit Einspritzung avirulenter Kokken bei Mäusen wird der Nachweis geführt, daß Gefäßendothelien aller Organe, anscheinend am lebhaftesten diejenigen der Lebercapillaren, Keime aufnehmen und vernichten können. Diese Phagocytose setzt sofort nach Eintritt in die Blutbahn ein, die Abtötung avirulenter Kokken in den Endothelien erfolgt ohne längere Einw. von Serum. Die Phagocytose durch Epithelzellen scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein und an Umfang und Bedeutung diejenige durch Wanderzellen bei weitem zu übertreffen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 372—85. 13/5. 1921. [14/10. 10/9* 1920.] Göttingen.) SPIEGEL.

Georg Stern, *Über Keuchhustenserum.* Vf. ist es gelungen, durch Verwendung geeigneter Pockenstämme und unter Beachtung besonderer Kriterien für den Zeitpunkt der Blutentnahme ein gegen Keuchhusten wirksames Serum (Herst. Serumwerke Dresden) zu erhalten. N. Kälber- u. Rinderserum waren wirkungslos. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 557—58. 19/5. Rostock, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

George M. Mackenzie und W. H. Leake, *Beziehung von Antikörper und Antigen zur Serumkrankheitsempfindlichkeit.* Bei 19 von 21 mit Pferdeserum (Antipneumokokken-, Antimeningokokkenserum) behandelten Patienten wurde die B. von Präcipitin und das Verschwinden des Serums aus dem Blut mit Antipferdekaninchenserum geprüft. 11 bildeten reichlich Präcipitin, hatten starke Serumkrankheitssymptome, bei ihnen verschwand das Präcipitinogen aus dem Blute, wenn die Krankheit abnahm. 4 zeigten geringe oder keine Symptome, Präcipitin war

kaum oder nicht zu finden, das Präcipitinogen verschwand nicht aus dem Blute (2 Monate beobachtet). 4 nahmen eine Mittelstellung ein. — Die Serumkrankheit ist eine Antigen-Antikörperk. Die Beobachtungen haben Ähnlichkeit mit den Vorgängen bei der natürlichen Immunität: Fehlen von haptophoren Gruppen nach EHRICH oder Impermeabilität der Zellen für das Antigen. (Journ. exp. Med. 33. 601—20. 1/5. [20/1.] New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

E. Friedberger und P. Konitzer, *Die Filtrationsfähigkeit des Anaphylatoxins durch keimdichte Filter (Berkefeldkerzen und Membranfilter de Haën). (Über Anaphylaxie. 62. Mitt.)* (61. Mitt. vgl. FRIEDBERGER und PUTTER, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 321; C 1921. I. 311.) Im Gegensatz zu den Angaben von MORESCHI und GOLGI (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 19. 623) wird aus deren Verss. geschlossen und durch das Ergebnis eigener Verss. erhärtet, daß Anaphylatoxin filtrierbar ist, und daß nur je nach Eigenart des Filters in den verschiedenen Phasen der Filtration stärkere oder schwächere Zurückhaltung eintreten kann. Einigmal war gerade bei Filtern, durch die Prodigiosusbacillen hindurchgegangen waren, besonders starke Abschwächung des Giftes zu verzeichnen, was gegen die Annahme einer Erzeugung der Anaphylaxie durch corpusculäre Elemente spricht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 31. 293—300. 13/5. 1921. [7/9. 1920.] Greifswald, Hygieneinst. d. Univ.) SPIEGEL.

Wilhelm Brack, *Über die gegenseitige Beeinflussung von Antigenen bei der Anaphylaxie.* Verss. am Meerschweinchendarm zeigten, daß die Tiere mit 3 verschiedenen Seren anaphylaktisch gemacht werden konnten. Die Rk. war dann im allgemeinen am stärksten auf dasjenige Antigen, mit dem zuerst sensibilisiert wurde. Zwischen spezifischer und unspezifischer Antianaphylaxie besteht ein deutlicher quantitativer Unterschied. Der aspezifische Shock auf Injektion heterologen Serums bei hochsensiblen Tieren, stets bedeutend geringer als der spezifische, kann zugleich Herabsetzung der Empfindlichkeit für das homologe Serum verursachen. Mehrmalige Injektionen sehr großer Mengen desselben Serums hatten nur geringe Sensibilität zur Folge, was Vf. als beginnenden Immunitätszustand bezeichnet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. 31. 407—31. 13/5. 1921. [26/10. 1920.] Basel, Med. Univ.-Klin.) SPIEGEL.

Joseph Victor Klauder und John A. Kolmer, *Der Urin bei Syphilis. Bericht über Laboratoriumsuntersuchungen, einschließlich der Wassermannreaktion, bei 60 Fällen.* Die verhältnismäßig seltenen abnormen Harnbefunde (Eiweiß mit oder ohne Zylinder) beruhen wahrscheinlich auf Ggw. der Pallida in den Nieren, nicht auf Syphilotoxinen. Funktionelle Unregelmäßigkeiten der Niere ließen sich in den untersuchten 89 Fällen akuter Syphilis nicht feststellen. Bei der recht seltenen akuten syphilitischen Nephritis (besonders hoher Eiweißgehalt, Besserung nach Hg und Salvarsan) fallen doppelt lichtbrechende Lipide, wahrscheinlich Cholesterinester, auf. Unter antiluetischer Behandlung finden sich pathologische Befunde leichter nach Hg als nach Salvarsan; bei kombinierter Behandlung kann die nephrotropische Wrkg. des Hg die Ausscheidung des As verzögern. — Die WASSERMANNsche Rk. fiel bei 60 Fällen im Harn nur zweimal positiv aus. Eine von GRAY (Med. rec. 1916. 89) empfohlene Probe ist als Diagnose für Syphilis nicht geeignet. (Journ. of the Americ. med. assoc. 76. 102—6; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 213. Ref. JULIUSBERG.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Carlo Montanari, *Das Vorkommen von Zink in Kulturböden.* Nach Unterss. des Vfs. enthalten zahlreiche Kulturböden der Gegend von Pavia nachweisbare Mengen von Zn. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 101—2. März. [31/1.] Pavia, Techn. Inst.) GRIMME.

V. A. Beckley, *Die Bildung von Humus*. Die B. von Humus geht im Laboratorium und im Boden in 2 Perioden vor sich: Zuerst bildet sich, wenn z. B. eine Rohrzuckerlsg. mit Oxalsäure oder 3^o/_oig. HCl erhitzt wird, *o*-Oxymethylfurfurol; aus dessen gelber Lsg. scheidet sich dann beim Stehen im Lichte in Monaten, beim Erhitzen der wss. oder besser 12^o/_oig. HCl-Lsg. unter allmählicher Dunkelfärbung ein schwarzer, in der Hauptsache in 4^o/_oig. Ammoniak l. Nd. von Humus ab. Während der Humusbildung findet reichliche Entw. von Furfurol aus dem sich umsetzenden und polymerisierenden Oxymethylfurfurol statt. — Auch bei der MAILLARDSchen Rk. (Monosaccharide + Aminosäuren oder Polypeptide → Humus) ist Oxymethylfurfurol als Zwischenprod. zu fassen, das sich überhaupt aus Ketohexosen leichter und in größerer Menge als aus Aldosen bildet, und von dessen Menge wiederum die Menge des Humus abhängt. Bei der B. des natürlichen Humus (im Boden, aus faulendem Stroh) findet sich das gleiche, sich schnell zu Humus polymerisierende Zwischenprod. Die im faulenden Stroh gefundene *Spirochaeta cytophaga* ist an der Humusbildung unbeteiligt. (Journ. of agricult. Science 11. I. 69—77. Harpenden, Rothamsted Exp. Stat.) P. WOLFF.**

V. A. Beckley, *Darstellung und Trennung der Humussäure*. Die nach EHENBERG u. BARR (Journ. f. Landw. 61. 427; C. 1914. I. 287) dargestellte Humussäure ist nicht einheitlich, sondern nur zum Teil l. in Pyridin. Beide Fraktionen sind sauren Charakters und l. in NH₃, vielleicht eine drei- und eine vierbasische Säure. (Journ. of agricult. Science 11. I. 66—68. Harpenden, Rothamsted Exp. Stat.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 147. Ref. P. WOLFF.) SPIEGEL.

Asa C. Chandler, *Bekämpfung der Leberegelkrankheiten durch Vernichtung des vermittelnden Wirtes*. In allen bekannten Fällen treten Frischwasserschnecken als Zwischenträger bei der Verbreitung der Leberegelkrankheiten unter Menschen und Tieren, besonders unter Schafen, auf. Nach Unters. des Vfs. sind selbst sehr stark verd. Lsgg. von Cu-Salzen ein sehr wirksames Mittel zur Vergiftung dieser Schnecken. CuSO₄ 1:500000—2000000 tötet die Schnecken innerhalb 48 Stdn., jedoch ohne deren Eier zu vernichten. Für sehr k. W. und für W., welches gel. organische Substanzen, eine starke W.-Vegetation oder viel Algen enthält, muß die stärkere Konz. 1:500000 verwendet werden. (Journ. Agricult. Research. 20. 193—209. 1/11. 1920. Corvallis, Oreg., Agricultural Exper. Station.) BERJU.

Hollrung, *Das Lauwasserbad als Entbrandungsmittel*. Bei der Behandlung verschiedener Weizen- und Gerstensorten im Lauwasserbade zur Bekämpfung des *Nachtbrandes* wurde die günstigste Wrkg. nach 1 Stde. bei 45° gefunden. Nach Ansicht des Vfs. ist die keimtötende Wrkg. der Lauwasserbehandlung einer inneren Beize mit chemischen Stoffen, welche an Ort und Stelle erzeugt werden, und enzymatischen Vorgängen zuzuschreiben. (Landw.-Ztg. 70. 96—110. 1. u. 15/3. Halle, Inst. für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung.) BERJU.

Reginald Arthur Berry, *Feuchte und trockene Verabreichung des Kraftfutters an Milchkühe*. Feuchte und warme Verabreichung des Kraftfutters (Bohnen- und Baumwollsaamenmehl und Hafer zu Rüben, Heu und Haferstroh) im Winter erhöhte den Milchertrag um ca. 1/3 l pro Tag und Kopf, wurde auch von den Tieren trotz abführender Wrkg. bevorzugt. Ausgedehnte Rübenfütterung (schwere Durchfälle, Sinken von Milchertrag und Fettgehalt) scheint die B. von Fett herabzudrücken. (Journ. of agricult. Science 11. I. 78—98; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 184. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.