

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III

Nr. 7.
(Wiss. Tell.)

17. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Charles F. Chandler, *Die Chemie in den Vereinigten Staaten*. Übersicht über die Entw. der wissenschaftlichen und technischen Organisationen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 79. 391—97. Mai. [April.*]) SPIEGEL.

Richard Pribram, *Zur Erinnerung an Alexander Bauer*. Nachruf. (Chem.-Ztg. 45. 585—86. 18/6. Wien.) STEINHORST.

C. Neuberg, *Gino Galeotti*. Nachruf auf den am 12. August 1867 geborenen, am 5. April gestorbenen Forscher. (Biochem. Ztschr. 117. Heft 3—6. 2 Seiten. 10/6.) SPIEGEL.

J. Marshall, *Ein Kraftgesetz, das für das Rutherford'sche Atommodell Stabilität ergibt*. Vf. stellt ein Kraftgesetz zwischen Kern und Elektron auf von der Form $\frac{1}{r^2} \left(1 - \frac{b^{n-2}}{r^{n-2}} \right)$, wo $b < r$ und $n > 2$. Für Entfernungen, die groß sind gegen den Atomradius, geht es in das COULOMBSche Gesetz über. Das Kraftgesetz liefert Stabilität für eine Elektronenanordnung, in der höchstens 7 Elektronen auf 1 Kreise um den Kern rotieren. Für mehrere Ringe in derselben Ebene ergibt sich unter vereinfachenden Annahmen ebenfalls die Höchstbesetzung jedes Ringes zu 7 Elektronen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 40. 150—57. [21/6. 1920.]) WOHL.

O. Beohstein, *Von der Zertrümmerung des Atoms*. Allgemein verständliche Darst. der Tragweite der RUTHERFORDSchen Verss. (Prometheus 32. 321—23. 30/3.) PFLÜCKE.

D. Relchinstein, *Theorie der chemischen Affinität vom Standpunkte der polaren Aufspaltung und des Massenwirkungsgesetzes*. Vf. stellt sich in vorliegender Arbeit folgende Fragen: 1. Was ist das Maß der Summe der chem. Affinitäten? 2. Welches ist das Verhältnis der chem. Affinitäten eines Elementes zu seiner Stellung in der VOLTAschen Spannungsreihe? — Um für diese Probleme eine praktische Grundlage zu geben, hat Vf. in Gemeinschaft mit J. Kasamowsky die Normalpotentiale des Tellurs gegen seine negativen und positiven Ionen bestimmt. Gefunden wurde für das Normalpotential des Tellurs als Metall:

$$o \sum_{\text{Te}} \text{Tellur} \leftarrow \text{Lösung} = +0,558 \text{ Volt}$$

als Metalloid: $o \sum_{\text{Te}} \text{Tellur} \rightarrow \text{Lösung} = -0,827 \text{ Volt}$. Das Polaritätspotential des Tellurs: $a \sum_{\text{Te}} = 1,385 \text{ Volt}$. Das polare Löslichkeitsprodukt zweiter Ordnung:

$\lambda = (\text{Te}''')(\text{Te}_2'')^2 = 6.2 \times 10^{-97}$. Für die Bindungskonstante berechnet

man: $K_{30} = \frac{(\text{Te}''')_0(\text{OH}')_0}{(\text{Te O}')_3} = 2 \times 10^{-47}$, und für das polare Löslichkeitsprodukt

dritter Ordnung:

$$\lambda_3 = (\text{TeO}_2'')(\text{Te}_2'')^2(\text{H}')^6 = \frac{\lambda \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{30}} = 3,4 \times 10^{-123}$$

Die Erfahrung u. die theoretischen Betrachtungen führen den Vf. zur Aufstellung folgender Sätze: 1. Die Gesamtaffinität eines chemischen Elementes hat mit seiner Stellung in der VOLTAschen Spannungsreihe nichts zu tun. 2. Die Gesamtaffinität ist eine Funktion des polaren Löslichkeitsproduktes. 3. Die chemischen Elemente, welche sich in einem Abteil einer vertikalen Gruppe des periodischen Systems der

Elemente befinden, haben den gleichen Wert des polaren Löslichkeitsprod. erster Ordnung. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 257—303. 24/3. 1921. [Nov. 1920.] Leipzig, Univ.-Bibliothek.) E. RONA.

C. R. Nodder, *Eine bequeme Form des periodischen Systems der Elemente*. Die graphische Darst. des Systems ist eine auf eine Ebene projizierte doppelte Spirale. (Chem. News 121. 269. 3/12. [30/10.] 1920. Cambridge.) BYK.

Richard C. Tolman, *Anwendung der statischen Mechanik auf die chemische Kinetik*. Richtigstellung von Druckfehlern im Original der gleichbetitelt. Arbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2506; C. 1921. III. 3.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 126—27. Jan.) BUGGE.

T. R. Briggs, *Elektroendosmose*. I. Schilderung der Entw. der gegenwärtigen Kenntnisse über die Elektroendosmose unter besonderer Berücksichtigung des elektroosmotischen Verh. der Lsgg. Die verschiedenen Theorien der Elektroendosmose werden kritisch besprochen, wobei die von ELISSASOFF u. FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 407; C. 1912. I. 1805) begründete und von BANCROFT (Journ. Physical Chem. 16. 312; C. 1912. II. 8) vertretene Theorie der selektiven Adsorption als die am meisten befriedigende bezeichnet und in ihren wesentlichen Punkten dargelegt wird. (Journ. Physical Chem. 21. 198—237. März 1917. CORNELL University.) BÖTTGER.

Gerhard Jahn, *Übersättigte feste Lösungen, beobachtet an Wachskolophoniumgemischen*. Gemische von Kolophonium mit bis zu 25% Wachs können feste Lsgg. bilden. Sie besitzen Sättigungstemp., bei denen sie mit Wachs gesättigt sind, und sind bei schneller Abkühlung weit unter diese als übersättigte feste Lsgg. längere Zeit beständig. Dann aber trüben sich die klaren Gemische. Die Beständigkeit der übersättigten M. ist auch abhängig von der Dauer des Flüssighaltens und Mischens der Gemische. Sie wächst mit dieser und mit der Dicke des Präparats. Die Wachsabscheidung in festen übersättigten Lsgg. wird zurückgeführt auf ein Diffusionsvermögen der Wachsmolekeln durch festes Kolophonium. (Kolloidchem. Beihefte 13. 213—32. 15/4. [8/3.] Erlangen, Physik. Inst.) LIESENGANG.

Hans Arnold und Wilhelm Sander, *Zur Frage des Dispersitätsgrades bei Seigerungen*. (Vgl. W. OSTWALD, Kolloid-Ztschr. 26. 138; C. 1920. I. 867.) Vor Annahme der OSTWALDschen Schlußfolgerungen ist erst eine Erklärung von OSANN abzuwarten, ob nicht etwa die eingezeichneten Schichten nicht ausgesprochene Schichtenb. anzeigen, sondern nur im großen und ganzen die Grenzen seiner Analysenfelder. Und selbst beim kolloid verteilten Schwefel im Eisen sei eine kontinuierliche Konzentrationsänderung zu erwarten und keine ausgesprochene Schichtenb. (Ztschr. f. Metallkunde 13. 122—24. 1/3.) LIESENGANG.

Karl Przibram, *Der Vorsprung der negativen Entladung vor der positiven*. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 129. 151—60. 22/4.* 1920. — C. 1920. III. 863.) PFLÜCKE.

William C. Moore, *Beobachtungen über die Zinkelektrode*. Vf. konnte die von anderer Seite schon früher gemachte Beobachtung bestätigen, daß mit *Zink-Konzentrationszellen* konstante Ergebnisse nur zu erhalten sind, wenn *Sauerstoff* so weit wie möglich ausgeschlossen wird. Vf. arbeitete mit amalgamierten Zn-Stäben in Lsgg. von $ZnSO_4$, deren Konz. von 0,5 bis 0,002-n. variierte. In diesem Bereich genügt die Methode von KISTIAKOWSKY (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 113; C. 1908. I. 1244), nach der das Metall mit Paraffin, der Elektrolyt mit Paraffinöl bedeckt u. kleinstückiges Zn in die Elektrodenzellen gebracht wird, nicht, um konstante EKK. zu erhalten. Innerhalb ± 1 Millivolt bei Zimmertemp. reproduzierbare Zn-Elektroden lassen sich nur dann erzielen, wenn man gut amalgamierte Zn-Stäbe benutzt, die verd. Lsgg. mit W. häufig kochen und in H_2 wieder abkühlen und während der Messungen H_2 durch die Zn-Halbzelle perlen läßt. Unter Einhaltung dieser Vor-

sichtsmaßregeln wurde das Elektrodenpotential des Zn in 0,5-, 0,1-, 0,01- u. 0,002-n. Konz. des $ZnSO_4$ bei Zimmertemp. gemessen. Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den auf Grund der elektrolytischen Dissoziation berechneten Werten. Die NERNSTsche Formel kann im angeführten Bereich angewandt werden. Will man sehr kleine Veränderungen der Zn-Ionenkonz. messen, so genügt die Zn-Elektrode auch bei Anwendung der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln nicht. Vielleicht kommt man mit verd. Zn-Amalgamelektroden bei sorgfältigstem Ausschluß von O_2 zum Ziel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 81—84. Jan. [6/10. 1920.] JOHNS HOPKINS Univ. School of Hyg. and Publ. Health. Departm. of Immunology) BUGGE.

Emil Baur, *Über die Natrium-Sauerstoffkette*. Die EK. der $Na-O_2$ -Kette wurde mit geschmolzenem Ätznatron als Elektrolyt gemessen. Das Na befand sich dabei in einem fingergliedförmigen Tiegel aus MgO , wobei sich, wie FRANZ FISCHER (Praktikum d. Elektrochemie, Berlin 1912, S. 103) gefunden hat, keine oder nur eine geringfügige Einw. auf das NaOH (unter H_2 -Entw.) bemerkbar macht. Als O_2 -Elektrode diente eine aus Ag oder aus Fe gefertigte Pinselektrode, bestehend aus einem sich unten etwas erweiternden Rohr aus einem der beiden Metalle, an dessen Innenwand ein Ag-, bzw. Fe-Draht angelötet ist. Dieser trägt an seinem unteren Ende einen über die Rohrmündung ein wenig hervorragenden Pinsel (aus sehr feinen Drähten eines der beiden Metalle, deren Spitzen in die Schmelze tauchen, so daß der oben in das Rohr eingeleitete O_2 aus dem Zwischenraum zwischen Schmelze und Rohrmündung entweichen kann. Die Brauchbarkeit dieser O_2 -Elektroden wurde durch Messung der EK. der Knallgaskette mit geschmolzenem Ätznatron als Elektrolyt geprüft, wobei als H_2 -Elektrode eine Elektrode aus aktivem Fe, welches in Berührung mit der geschmolzenen Base H_2 entwickelt, oder eine mit H_2 gespülte Pt-Kanüle oder ein zusammengerolltes platinirtes Pt-Blech oder endlich ein Pd-Blech diente. Die Bleche waren an Zuleitungsdrähten befestigt, die von Glasröhren umgeben waren, in die durch ein seitliches Ansatzrohr H_2 eingeleitet wurde. Die Glasröhren wurden durch umgewickelte Asbestschnur koaxial in einer Eisenröhre befestigt, aus deren unterem Ende die Bleche ein wenig hervorragten. Die Spannungsmessungen an den Polen der Knallgaskette ergaben Werte, die (mit einer Ausnahme) zwischen 1,16 und 1,28 Volt liegen, während HABER u. PATTERSON (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 357; C. 1907. I. 321) 1,19—1,20 Volt und maximal (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 78) 1,24 Volt (bei 300°) beobachteten.

Bei den Messungen der EK. der $Na-O_2$ -Kette wurde das NaOH in einem Eisentiegel geschmolzen und in die Schmelze der Magnesiatiegel eingetaucht. In das mit einer dicht gepackten Schicht MgO -Pulver bedeckte Na tauchte als Anode eine Stricknadel. Bei einer Versuchsreihe wurde an Stelle des metallischen Na eine Na-Pb-Legierung mit 40 Mol.-% Na verwendet, die unmittelbar in einem Porzellantiegel geschmolzen werden konnte, und in die als Anode eine eiserne Nadel tauchte.

Die gemessenen Werte für die elektromotorische Kraft E u. deren Temperaturkoeffizient sind: Na-Pb-Legierung | NaOH | O_2 , Silberrohr zwischen 515 und 300° E 1,68—1,90 Volt, $\frac{dE}{dt} = -0,95 \cdot 10^{-3}$ Volt; Na | NaOH | O_2 , Silberrohr zwischen 315 und 595° $E = 2,26$ —1,88 Volt, $\frac{dE}{dt} = -1,3 \cdot 10^{-3}$ Volt. Dieselbe Kette bei 370° $E = 2,26$ —2,30 Volt, Mittel 2,28 Volt. Na | NaOH | O_2 Pinselektrode aus Fe bei 380° $E = 2,16$ —2,26 Volt. Mittel 2,20 Volt. Sonach stimmt die EK. der $Na-O_2$ -Kette mit der Zersetzungsspannung des Ätznatrons (2,2 Volt bei 340°) überein.

Durch weitere Verss. wurde das Verhalten der Kette gegen Stromentnahme festgestellt. Sie führten zu dem Ergebnis, daß bei 380° die von der Kette mit

Ag-Rohr polarisationsfrei ertragene Dichte des ihr entnommenen Stromes etwa 1 Amp./qdm Elektrodenfläche ist. Das Ag-Rohr von 1 cm Durchmesser war beiderseits offen und tauchte etwa 3 cm tief ein. Die Pinsel­elektrode aus Fe, bei der sich die Oberfläche der eintauchenden Drähte kaum bestimmen läßt, ist der Ag-Elektrode etwa gleichwertig, verlangt aber eine ausgiebigere Bepflüfung mit O_2 . Der Herst. stromliefernder Na- O_2 -Ketten stehen keine unüberwindlichen Hindernisse entgegen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 194–99. Mai 1921. [Juni 1920.] Zürich, Physik.-chem. Lab. d. Eidgen. Hochschule.) BÖTTGER.

Emil Baur, W. D. Treadwell und G. Trümpler, *Ausführungsformen von Brennstoffketten bei hoher Temperatur*. Durch frühere Verss. des zweiten der Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 414. 1916; C. 1917. I. 163) ist gezeigt worden, daß Fe_2O_3 -Kathoden ein um 0,2 Volt höheres Potential^g geben, als CuO -Kathoden. Außerdem nehmen sie, wenn sie ausgiebig von Luft bescpült werden, das Luftpotential an, weil Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 eine lückenlose Reihe homogener Mischungen bilden (R. B. SOSMAN u. J. C. HOSTETTER, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 807. 1916; C. 1916. II. 551). Die Vf. haben deshalb das Fe_2O_3 zum Bauen von Brennstoffketten benutzt, wobei die aktive körnige Oxydmasse, um sie hinreichend porös zu machen, mit einem Diaphragma umgeben wurde, welches den Elektrolyten aufsaugte, ohne mit ihm eine Schlacke zu bilden. Als Diaphragmenmaterial erwies sich nur MgO als brauchbar, als Elektrolyte das (niedriger als jede der Komponenten schmelzende) Gemisch von Na_2CO_3 u. K_2CO_3 . Mit diesen Stoffen können Brennstoffketten bei 800° betrieben werden. Bei den eigentlichen Kohlenketten besteht (bei den „Tiegelzellen“) die Kathode aus einem MgO -Tiegel, in den ein zur Luftzuleitung dienendes Eisenrohr eingesetzt und mit Rostsplittern umgeben ist. Der Tiegel wird in einen zweiten aus Eisen eingesetzt, und der Zwischenraum mit Kokspulver gefüllt, das zur Hälfte mit Soda versetzt wurde. Zwei parallel geschaltete Tiegel von je 60 qcm Oberfläche zeigen bei 900° die Klemmenspannung 1,17 Volt; Kurzschluß 5 Amp. Zu Anfang konnten 0,8 Amp. bei 0,9 Volt = 0,72 Watt, nach 3 Stdn. 0,7 Amp. bei 0,7 Volt = 0,49 Watt entnommen werden. Luftstrom 4–5 Blasen pro sec. Wegen des Baues der „Rohrzellen“ wird auf die Abhandlung verwiesen.

Günstigere Ergebnisse wurden mit gasförmigen Brennstoffen (CO , H_2 , oder Leuchtgas) erzielt. Als Elektroden für die Brenngase kommt nur Eisen in Form von Drahtnetz oder körniger Masse in Betracht. Von derartigen Ketten wurden die folgenden konstruiert: 1. Doppeldiaphragmazelle. (Eiserner Topf mit $NaKCO_3$ -Schmelze, in die zwei unten geschlossene, inwendig mit Drahtgewebe bekleidete und mit Gaseinleitungsröhren versehene MgO -Röhren tauchen. In die eine wird das Brenngas, in die andere Luft geleitet. Klemmenspannung 0,80 Volt bei 780°, Hauptabfall dieser Spannung an der Luftpolektrode). 2. Steinzelle. (Mit $NaKCO_3$ getränkter MgO -Stein von $3 \times 2 \times 0,8$ cm Größe, der auf einer zwischen eisernen Schienen ruhenden Schicht von Graugußspänen ruht, u. auf dessen oberer Fläche zwei Porzellanröhren konaxial stehen. Zwischen ihnen ist eine Schicht Magnetitgries, in dem sich das untere Ende eines spiralig das innere Porzellanrohr umgebenden Eisendrahtes befindet. Den Graugußspänen wird H_2 zugeführt, durch das innere Porzellanrohr wird Luft eingeleitet. Klemmenspannung 1 Volt; 0,46 Volt bei 0,1 Amp. entsprechend 770 Amp./qm und 354 Watt/qm. Temp. ~ 800°.) 3. Dochtsteinzelle. (Zwei Steine aus MgO mit 10% Modellierton werden in je einen auf seiner Innenseite durch Asbest isolierten Eisenmantel gefaßt. Zentral sind zwei Gaszuleitungsröhren eingesetzt, um die herum in dem einen Mantel Fe-Teile, in dem anderen Rost eingefüllt werden. Die beiden Tauchkörper kommen, durch eine Asbestscheibe isoliert und durch Drahtligaturen zusammengehalten, in einen eisernen Topf mit der $NaKCO_3$ -Schmelze. Klemmenspannung 0,35 Volt ent-

sprechend 920 Amp./qm und mithin 322 Watt/qm.) 4. Kanaldochtsteinzellen. Bei ihnen gelangen Zylinder aus sehr porösem MgO zur Verwendung, die entweder (bei den Kathoden) mit Körnern aus geschmolzenem Magnetit von 2–3 mm Durchmesser oder (bei den Anoden) mit Eisendrahtabschnitten gefüllt sind. Durch jene wird Luft, durch diese das Brenngas geleitet. Der Aufbau der Zellen war verschieden und kann ohne die beigegebenen Zeichnungen nicht geschildert werden; auch die Einzelangaben über Klemmenspannung, Leistung, inneren Widerstand und Ausbeute des Brennstoffs gestatten keine auszugsweise Wiedergabe. Vf. glauben, gezeigt zu haben, daß es technisch möglich ist, haltbare und leistungsfähige Brennstoffketten zu bauen. Es sollte ernstlich versucht werden, die noch vorhandenen, allerdings nicht unerheblichen technischen Schwierigkeiten zu überwinden. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 199–208. Mai [Januar] Zürich, Phys.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Hikoo Saegusa, *Untersuchung über die Funkenentladung längs der Oberfläche von Dielektrics*. Das Funkenpotential zwischen zwei parallelen leitenden Platten in Luft nimmt ab, wenn ein dielektrischer Körper zwischen die Platten gebracht wird, der beide teilweise bedeckt. Der Effekt ist um so größer, je größer die DE. des Körpers. Funkenpotential, Lauf der Kraftlinien, Länge, Weg und Ausgangsstelle des Funkens werden untersucht in Abhängigkeit von Größe, Form und besonders von der Neigung der Oberfläche des Körpers gegen die Richtung des elektrischen Feldes. Eine Theorie, die diese Erscheinungen auf die Verteilung der Elektronen im dielektrischen Körper unter der Wrkg. des Feldes zurückführt, steht mit den experimentellen Ergebnissen in wenigstens qualitativer Übereinstimmung. (Science reports of the Tōhoku imp. [1] 9. 423–49. Dez. 1920. [31/7. 1919.] Sendai.) WOHL.

H. Stanley Allen, *Das Angularmoment und einige andere Eigenschaften des Ringelektrons*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 40. 426; C. 1921. I. 3). Vf. erbringt einen mathematischen Beweis für ein von S. B. MC LAREN aufgestelltes Theorem, (Philos. Magazine [6] 26. 800; Nature 92. 165; 97. 547), demzufolge das Angularmoment eines Magnetons von beliebiger Gestalt und beliebigen Dimensionen in bezug auf seine Symmetrieachse $N_m \cdot N_e / 2\pi$ ist, wenn mit N_e die Anzahl der elektrischen Induktionsröhren, die auf der Oberfläche enden, und mit N_m die Anzahl magnetischer Induktionsröhren bezeichnet wird, die mit dem Magneton verkettet sind. Der Vergleich dieses Resultats mit J. W. NICHOLSONS (Monthly Notices R. A. S. Juni 1912) natürlicher Einheit des Angularmoments, $h/2\pi$, wenn h die PLANCKsche Konstante ist, führt zu dem Ergebnis, daß $h = N_m \cdot N_e$, oder daß $N_m = h/\varepsilon$ ist, wenn ε die Ladung eines Elektrons bezeichnet.

Von LEWIS und ADAMS (Physical Review 3. 92. 1914) ist eine zweite Beziehung zwischen h und ε abgeleitet worden, durch die es, wie der Vf. zeigt, möglich ist, die wichtigsten numerischen Konstanten für das Ringelektron zu berechnen. Eine Tabelle dieser Konstanten wird mitgeteilt. Aus ihr geht hervor, daß in der Nähe des Magnetons starke Magnetfelder vorhanden sein müssen. (Philos. Magazine [6] 41. 113–20. Jan.) BÖTTGER.

S. R. Milner, *Strahlt ein beschleunigtes Elektron nach der klassischen Theorie notwendiger Weise Energie aus?* Durch eine umfangreiche mathematische Entw., deren Einzelheiten sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen, wird gezeigt, daß die Leg., welche SCHOTT (Electromagnetic Radiation, 63) von den MAXWELLSchen Gleichungen für einen besonderen Typus der beschleunigten Elektronenbewegung gegeben hat auf dem Boden der klassischen Theorie durch die einfache Abänderung, daß keine Grenzschicht mehr vorhanden ist, zu einer Leg. führt, die sowohl den MAXWELLSchen Gleichungen als auch den mechanischen Gesetzen genügt, welche ein konservatives System charakterisieren, so daß alsdann keine irreversible Energie-

strahlung stattfindet. (Philos. Magazine [6] 41. 405—19. März 1921. [10/10. 1920.] Sheffield) BÖTTGER.

Ferdinand Schmidt, *Über die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore und die absoluten Wellenlängen ihrer Dauererregungsverteilungen.* (Vgl. Ann der Physik [4] 63. 264; C. 1921. I. 605.) Die zur Messung der DE. dienende Anordnung war die bereits von B. WINAWER (Diss. Heidelberg 1909) benutzte sog. zweite DRUESCHE Anordnung. Die Phosphore kamen in Pulverform zur Anwendung u. wurden nach einem von H. STARKE (Ann. der Physik [4] 60. 629. 1897) angegebenen Verf. untersucht, bei dem eine Fl. aufgesucht wird, deren DE. dieselbe ist wie die des Pulvers. Nach einer genügenden Anzahl von Beobachtungen von Fl. verschiedener DEE. in Mischung mit dem zu untersuchenden Pulver läßt sich seine DE. rein graphisch finden. Zur Erzeugung der elektrischen Wellen dienten Elektronenröhren mit Glühkathoden in Sonder- und Überlagererschaltungen. Als Fl. zur Herst. der Gemische eigneten sich besonders C_6H_6 und $C_6H_5NO_2$, falls beide frei von W. waren. Sie wurden mit Toluol, Ä., Chlf., $C_6H_5NH_2$ und Mischungen aus Aceton und C_6H_6 geeicht. Die Gemische lieferten, für sich in den Meßkondensator eingefüllt, zusammen mit den Ablesungen am Vergleichskondensator die Eichungskurve deren Schnittpunkt mit der nach Zusatz des Phosphorpulvers in gleicher Weise erhaltenen Kurve die DE. ergab. Verss. mit Schwefelpulver zeigten die Brauchbarkeit der Methode. Die Unters. der O-Phosphore des Ca, Sr und Ba mit verschiedenen Zusätzen und wirksamen Metallen (Cu, Bi, Mn und Pb) zeigte, daß die Werte der DE. von Phosphoren mit demselben alkalischen Endmetall je nach Zusatz und wirksamem Metall untereinander stark verschieden sind, so daß es nicht statthaft ist, einen Mittelwert (der bei den Ca-, Sr-, Ba-Phosphoren, bezw. 7,20; 7,44 und 8,43 sein würde), zu quantitativen Schlüssen zu verwenden. Auch Glüh-temp. und andere Einflüsse bei der Herst. verändern die DE., so daß jeder einzelnen Phosphorprobe eine ihr eigentümliche DE. zukommt. Dasselbe gilt für die bereits von WINAWER untersuchten Schwefel- und für die Selenphosphore. Die DE. der letzteren ist größer als diejenige der entsprechenden O- und S-Phosphore, von denen die letzteren eine mittlere DE. haben.

Die spektralen Lagen der beobachtbaren Dauererregungsverteilungen einer Phosphoreszenzbande sind nicht konstant, sondern je nach der Größe der DE. des Phosphormaterials und nach der Größe der Zentren veränderlich. Erst die absoluten Wellenlängen der Dauererregung, die man durch Division der beobachteten Dauererregungsstellen durch die Wurzel aus der DE. des Phosphormaterials erhält, und die die Erregerwellenlängen bei Versetzung der Metallatome in den freien Äther darstellen, sind für Phosphoreszenzbanden eigentümlich. Diese Wellenlängen sind für entsprechende Banden bei Metallen mit stark verschiedener Ordnungszahl die gleichen. Für die bis jetzt gefundenen absoluten Dauererregungsverteilungen der Phosphore konnte die Gültigkeit der für Licht- und Hochfrequenzspektren gültigen Beziehungen nachgewiesen werden. Das Metallatom in den Phosphorzentren verhält sich daher in bezug auf die Lichtabsorption wie ein im freien Äther befindliches Atom, dessen Schwingungen in gesetzmäßiger Weise durch die DE. des Phosphors beeinflußt werden, und dessen Schwingungsmöglichkeiten je nach seiner Lagerung in den Zentren verchieden sein können. (Ann. der Physik [4] 64. 713—32. April 1921. [15/12. 1920.] Heidelberg, Radiolog. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Fritz Schanz, *Das Ultraviolett im Tageslicht und im Licht künstlicher Lichtquellen.* Messungen mit einer lichtelektrischen Kaliumzelle. (Photogr. Korr. 58. 31—40. Febr. Dresden.) LIESEGANG.

A. Dauvillier, *Neue Theorie der photographischen Erscheinungen.* (Vgl. Ann. de Physique [9] 13. 49; C. 1920. III. 271.) Im Anschluß an eine von ihm entwickelte Theorie der chemischen Wrkkg. der β -, X- und γ -Strahlen und des ent-

gegengesetzten Einflusses des Lichtes gibt Vf. jetzt eine Theorie der photographischen Wrkgg., die auf Annahme von Ionisierungen hinauskommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 717—19. 18/10. 1920.) BYK.

E. P. Wightman und S. E. Sheppard, *Die Größenfrequenzverteilung von Silberhaloidteilchen in photographischen Emulsionen und ihre Beziehung zum sensitometrischen Verhalten*. Viele, sehr kleine Teilchen können eine erhebliche Zunahme der Trübung der Silberhaloidschicht bedingen. Aber sie tragen in viel geringerem Maße, als hieraus bisher erwartet wurde, zur Schwärzung bei der Entw. bei. Die Annahme von HIGSON, daß im allgemeinen das entwickelte Ag-Korn den doppelten Durchmesser des ursprünglichen AgBr-Korns habe, stimmt nicht. Bei Entw. mit Hydrazin oder Phenylendiamin ist das Ag-Korn sogar kleiner als das AgBr-Korn. (Journ. Physical Chem. 25. 181—95. März 1921. [12/11. 1920.] Rochester, EASTMAN KODAK Co.) LIESEGANG.

G. P. Thomson, *Notiz über die Natur der Träger der Anodenstrahlen*. In Ausgestaltung der Verss. von GEHRKE u. REICHENHEIM (Ann. der Physik [4] 25. 861; C. 1908. I. 2127) wurde e/m durch elektrische und magnetische Ablenkung und Photographieren der Anodenstrahlen bestimmt. Anode war eine Mischung von KCl, LiCl und Graphit. Entsprechend dem At.-Gew. des Li 6,9 fand sich auf der Platte eine so feine Linie, daß eine irgendwie beträchtliche Beimischung eines Isotopen, dessen At.-Gew. von 7 um eine ganze Zahl abweicht, ausgeschlossen erscheint. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 210—11. Sept. [3/8.] 1920.) WOHL.

Maurice Curie, *Wirkung der roten und infraroten Strahlen auf phosphoreszierende Substanzen*. Läßt man auf dieselbe Stelle einer phosphoreszierenden Substanz gleichzeitig kurz- und langwellige Strahlen, von denen die ersteren die Phosphoreszenz erregen, die letztere sie auslöschten, derart einwirken, daß die langwelligeren in einem kleinen scharf umgrenzten Kreis vereinigt werden, so beobachtet man im Falle des ZnS einen dunkeln Kreis auf einem leuchtenden Hintergrund. Verschiebt man den ZnS-Schirm, so zeigt sich infolge der unmittelbar vor dem Auslöschern der Phosphoreszenz auftretenden stärkeren Lichtentw. ein leuchtender Fleck, hinter den sich ein dunkler Streifen herzieht. Die Dauer des lebhaften Leuchtens ist ja nach dem vorhandenen Phosphorogen verschieden; ist dieses ein Cu-Phosphorogen von grünem Farbenton, so ist sie sehr kurz und weniger intensiv als bei einem Mn-Phosphorogen von gelbem Farbenton. Bei einer fluoreszierenden Substanz kann man bei derselben Versuchsanordnung weder einen dunklen Fleck, noch eine Änderung der Lichtintensität an der von dem Büschel infraroter Strahlen getroffenen Stelle des Schirmes wahrnehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 272—74. 31/1.*) BÖTTGER.

F. W. Aston, *Die Massenspektren chemischer Elemente. 2. Teil*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 39. 611; C. 1920. III. 171.) Vf. untersucht nach seiner früher beschriebenen Methode 7 weitere Elemente, die mit den früher untersuchten zusammen die Liste derjenigen erschöpfen, die sich als Gase oder in Gestalt gasförmiger Verbb. in den App. einführen lassen. B, F und Si werden zusammen behandelt, da das B in Form von BF_3 eingeführt wird, und infolge der chemischen Wrkg. auf die Gefäßwände zugleich immer Si-Spektren entstehen. Bei Ggw. von F werden auch erstmalig Linien beobachtet, die doppelten Ladungen von Atomen, bzw. von Molekülen entsprechen. Br erweist sich überraschenderweise trotz seines so nahe bei 80 liegenden At.-Gew. als ein Gemisch der Isotopen 79 und 81. S kam in Form von SO_2 zur Unters., P und As als PH_3 und AsH_3 . Es werden 3 Linien unbekanntem Ursprunges beschrieben. Für alle 7 neu untersuchten Elemente gilt die Regel der Ganzzahligkeit der At.-Geww. der gefundenen Isotopen innerhalb der Genauigkeit der Versuchsfehler. Vf. stellt nunmehr die folgende Übersicht für die Zus. der einzelnen von ihm untersuchten Elemente aus Isotopen auf:

Element	Atomzahl	At.-Gew.	Minimalzahl der Isotopen	Massen der Isotopen in der Reihenfolge der Intensität
H	1	1,008	1	1,008
He	2	3,99	1	4
B	5	10,9	2	11, 10
C	6	12,00	1	12
N	7	14,01	1	14
O	8	16,00	1	16
F	9	19,00	1	19
Ne	10	20,20	2	20, 22, (21)
Si	14	28,3	2	28, 29, (30)
P	15	31,04	1	31
S	16	32,06	1	32
Cl	17	35,46	2	35, 37, (39)
A	18	39,88	(2)	40, (36)
As	33	74,96	1	75
Br	35	79,92	2	79, 81
Kr	36	89,92	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
X	54	130,2	5	(128, 131, 130, 133, 135)
Hg	80	200,6	(6)	(197—200), 202, 204

(Philos. Magazine [6] 40. 628—34. Nov. [Aug.] 1920. Cavendish Lab.) BYK.

H. P. Waran, *Die Wirkung eines Magnetfeldes auf die Intensität von Spektrallinien*. Durch Einw. eines Magnetfeldes wird die Intensität des Spektrums einatomiger Gase wesentlich erhöht, während zweiatomige Gase relativ unbeeinflusst bleiben. Wirkt das Magnetfeld auf Hg in einer Entladungsröhre, so treten vier Linien (542,6, 567,9, 587,2 und 588,9) und eine sehr intensive bei 615,2 $\mu\mu$ neu hinzu, dieselbe, die auch durch eine Spur He erheblich verstärkt wird (COLLIE, Proc. Royal Soc. London 71. 25; C. 1902. II. 1290). Vier weitere Linien, die erst bei größerem Vakuum sichtbar werden, werden vom Magnetfelde nicht beeinflusst, während ein schwaches kontinuierliches und Bandenspektrum verschwindet. Im Spektrum von He + H₂, Ne + H₂ u. He + O₂ treten bei Einschaltung des Magnetfeldes momentan die Linien von He u. Ne und nur diese so stark hervor, daß Vf. darin ein Mittel erblickt, Spuren einatomiger Gase neben zweiatomigen zu erkennen. Vf. vermutet, daß die Intensitätsänderung durch das Magnetfeld für jede Spektralserie eines Elementes einen besonderen Wert hat. Wirkt das Feld auf Luft, so treten neue, z. T. noch nicht identifizierte Linien auf. Abweichungen des Sonnenfleckenspektrums von dem der Photosphäre führt Vf. auf den Einfluß von Magnetfeldern zurück. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 45—49. Sept. [8/3.] 1920. Cambridge, Cavendish Lab.) WOHL.

Maurice de Broglie, *Über die Corpuscularspektren der Elemente*. Von Röntgenstrahlen beleuchtete Körper senden außer den charakteristischen Fluoreszenzstrahlen photoelektrische Elektronen von sehr großer Geschwindigkeit aus, die in ähnlicher Weise wie diejenige der β -Strahlen durch ihre Ablenkung im Magnetfeld gemessen werden kann. Vers., welche sich an diejenigen von KANG FU HU (Physical Review 1918) anschließen, und bei denen als Strahler Mo (Ordnungszahl 42) und Ba (Ordnungszahl 56) verwendet wurden, haben Linien ergeben, die den K-Linien entsprechen. Außerdem wurde festgestellt, daß an einer Stelle des Spektrums, die der Absorptionsbande K der Elemente entspricht, eine selektive Emissionsbande der photoelektrischen Corpuskeln mit einem scharfen Rand nach der Seite der schwachen Energien hin auftritt. Außerdem scheinen noch andere Banden zu existieren. Jedenfalls findet man in dem Corpuscularspektrum der Elemente alle charakteristischen Eigentümlichkeiten der Röntgenspektren wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 274—75. 31/1.*) BÖTTGER.

Jakob Melsenheimer, *Über den Zusammenhang zwischen der Farbe chemischer Verbindungen und dem Molekülbau*. Aus der speziellen Erörterung der Konst. einiger farbiger anorganischer (Hg, Pb) und organischer (Pyridin-, Isochinolin-, Ox- und Thioniumsals) Jodverb. im Gegensatz zu den analogen farblosen Cl- und Br-Verb. kommt der Vf. zu einer umfassenden Betrachtung der hetero-unhomöopolaren Verb. im periodischen System. Der Ausgangspunkt der Deutung des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konst. ist die KOSSELSche Theorie (Ann. der Physik 49. 119; C. 1916. I. 819.) Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß alle Verb., die edelgasförmig gebaut sind, farblos sind. Farbige sind jene Verb., deren äußerste Elektronenschale keine edelgasförmige Gestalt hat, sondern verzerrt ist. Kreisen nämlich die Valenzelektronen in instabiler Bahn um den Kern, so genügt schon die verhältnismäßig geringe Energie des sichtbaren Lichtes, sie aus der Bahn zu werfen, und es entstehen farbige Verb. Die Deutung der heteropolaren Verb. ist verhältnismäßig leicht; schwerer ist die der homöopolaren. Die Farblosigkeit der Hydride erklärt sich damit, daß hier eigentlich heteropolare Verb. vorliegen, die aus zwei entgegengesetzt geladenen, heteropolaren Ionen zusammengesetzt sind. Auch die Farblosigkeit der N-Verb. läßt sich erklären, wenn man die Annahme macht, daß in dem N-Molekül (mit Aufrechterhaltung der üblichen Schreibweise $N=N$) das eine Atom einen mit 2, das andere einen mit 8 Valenzelektronen umgebenen Kern besitzt. Ähnlich können auch die anderen Elemente dieser Gruppe erklärt werden. — Schwieriger ist die Deutung der C-Verb. Alle C-Verb., die ein C-Atom enthalten, sind farblos; diejenigen, die drei C-Atome enthalten, farbige. Es gibt aber viele Ausnahmen, wo der Zusammenhang zwischen der Verteilung der Valenzelektronen und der Farbe noch nicht bekannt ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 304–18. 24/3. 1921. [2/12. 1920.] Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) E. RONA.

John David Morgan und Richard Vernon Wheeler, *Erscheinungen bei der Entzündung von Gasgemischen durch Induktionsfunken*. (Vgl. auch MORGAN, Engineering 109. 57; C. 1920. III. 329.) Es werden Verss. beschrieben über die Entzündung eines Gemisches Luft-Methan wechselnder Zus. durch elektrischen, durch Induktionsstrom ausgelösten Funken; es wird der schwächste Strom („Entzündungsstrom“), der noch fähig ist, einen Funken geeigneter Länge (optimum spark-gap) auszulösen und Entzündung zu bewirken, bestimmt. Die Anordnung der Verss. u. die Ergebnisse werden besprochen. Die Ergebnisse sind:

Methan %	Geeignete Funkenstrecke mm	Entzündungsstrom mit geeigneter Funkenstrecke. Ampère	Methan %	Geeignete Funkenstrecke mm	Entzündungsstrom mit geeigneter Funkenstrecke. Ampère
6,00	3,5	1,08	8,95	1,6	0,64
6,75	2,5	0,77	9,40	1,7	0,67
7,40	2,0	0,67	10,50	2,0	0,78
8,05	1,7	0,64	11,40	3,0	0,92
8,50	1,6	0,63	12,40	4,5	1,52
8,70	1,6	0,63			

(Journ. Chem. Soc. London 119. 239–51. März. [4/1.] Birmingham, The Marks and Clerk Lab. u. Sheffield. Univ.) RÜHLE.

J. A. Ewing, *Molekulare Energie von Gasen*. (Kurzes Ref. nach Engineering 109. 842–44; C. 1920. III. 683.) In einer populären Abhandlung über die spez. Wärmen ein- und mehratomiger Gase von sehr tiefen Temp. bis 2000° stellt es der Vf. als möglich hin, den von EUCKEN gemessenen Abfall der spez. Wärme des Wasserstoffs durch intramolekulare Umlagerung des H_2 -Moleküls in eine einatomige Modifikation zu erklären, und gibt an, daß danach Hysteresis im Temperaturgang

der spez. Wärme zu erwarten wäre. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 40. 102—11. [3/5. 1920.*])

WOHL.

Gilbert N. Lewis und Merle Randall, *Die thermodynamische Behandlung konzentrierter Lösungen und ihre Anwendung auf Thalliumamalgame*. Liegt eine Lsg. vor, die n_1 Moleküle des Bestandteils X_1 u. n_2 Moleküle des Bestandteils X_2 enthält, u. ist G irgend eine Eigenschaft der Lsg., z. B. das Vol., so hängt diese Eigenschaft von der Temp., dem Druck und den Mengen der beiden Bestandteile, bei konstantem Druck und konstanter Temp. also von n_1 u. n_2 ab. Die „partiellen Molekulargrößen“ von G sind also für jeden Bestandteil durch die Gleichungen $\bar{G}_1 = \partial G / \partial n_1$; $\bar{G}_2 = \partial G / \partial n_2$ definiert. Geht man von einer gegebenen Zus. aus, und verändert man die Zus. um einen unendlich kleinen Betrag, so ist:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 \text{ oder: } dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2.$$

Da \bar{G}_1 und \bar{G}_2 nur von der relativen Zus. abhängen und nicht von der absoluten Menge jedes Bestandteils, so können X_1 und X_2 unter Konstanthalten ihres Verhältnisses zugefügt werden, u. die letzte Gleichung kann unter Konstantbleiben von \bar{G}_1 und \bar{G}_2 integriert werden: $G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2$.

Durch Kombination dieser Gleichung mit der durch Differenzierung sich ergebenden Gleichung $dG = n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_1 dn_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_2 dn_2$, erhält man die fundamentale Gleichung $n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0$. Diese Gleichung gestattet, die Geschwindigkeit der Änderung jeder partiellen Größe G mit der Zus. zu bestimmen, wenn die der anderen bekannt ist. Vf. entwickeln verschiedene auf die obige Ableitung sich gründende Methoden der Berechnung partieller Größen, auf die auszugswise nicht näher eingegangen werden kann, u. wenden sie auf die Daten für *Thalliumamalgame* an, die von RICHARDS u. DANIELS (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1732; C. 1920. I. 815) und HILDEBRAND u. EASTMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2452; C. 1916. I. 360) erhalten wurden. Sie zeigen, wie die Lösungswärme von festem Th u. von überkühltem fl. Th in einem großen Überschuß von Hg erhalten werden kann, und wie diese Daten zur Berechnung der *Schmelzwärme des Thalliums* ($\Delta H_{773} = 1450 \text{ cal.}$) angewandt werden können. Es werden ferner die Werte der Aktivitäten des Th u. Hg in Amalgamen verschiedener Zus. bei 20 und 325° mitgeteilt u. die auf unabhängigen Messungen beruhenden Werte mittels einfacher thermodynamischer Methoden miteinander verglichen. Der Einfluß der Temp. auf das anormale Verh. von Lsgg. wird näher betrachtet; dabei wird gezeigt, daß der Dampfdruck von Amalgamen bei 325° aus dem Ergebnis der Messung der EK. bei 20° mittels zweier Methoden berechnet werden kann, zwischen deren Ergebnissen der wahre Wert liegen muß. Bei 40%ig. Amalgam ergab sich z. B. nach der einen Methode ein um 1% höherer Wert, nach der anderen Methode ein um 2% tieferer Wert als der gemessene. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 233 bis 254. Febr. 1921. [4/10. 1920.] Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

E. Abel, *Bemerkung zur Arbeit von Karl W. Rosenmund und F. Zetsche: Über Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren*. Vf. wendet sich gegen die von den genannten Autoren vermutete Auffindung eines „allgemeinen Prinzips“, das „allgemein die Beeinflussung von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Stärke und Wirkungsart zu gestatten scheint.“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1407 bis 1409. 9/7. [23/4.] Wien, Technische Hochschule.)

SONN.

B. Anorganische Chemie.

R. Kögel, *Reaktionen der photochemischen Valenzenerhöhung des Sauerstoffes*. (Vgl. Photogr. Korr. 57. 308; C. 1921. I. 553.) Die Wrkg. des sichtbaren Lichtes auf

organische Substanzen hat eine Erhöhung der Valenz zur Folge. Die photochemische Vierwertigkeit des Sauerstoffs wird bei einer großen Reihe von Rk. nachgewiesen. Der „Methankohlenstoff“ zeigt die höchste Lichtempfindlichkeit. Streng aromatische Komplexe sind wenig lichtempfindlich. Es ist, als ob die photochemische Rk. erst infolge geringer Dissoziation dann in vollen Gang geriete, wenn der Komplex eine aliphatische Natur erlangt hat. Die Valenzerhöhung ist selbstverständlich nur bei Elementen möglich, denen eine verschiedene Wertigkeit eigen ist. (Photogr. Korr. 58. 65—71. März.) LIESEGANG.

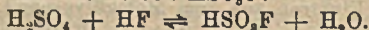
W. Steubing, Zur Kenntnis des Jodmoleküls und der Emission seines Bandenspektrums. (Vgl. Ann. der Physik [4] 58. 55. 1919; C. 1919. I. 425.) Vf. stellt die Ergebnisse zusammen, die bisher über das Fluoreszenzspektrum des Joddampfes von R. W. WOOD und seinen Mitarbeitern, FRANCK und seinen Mitarbeitern, sowie von ihm selbst experimentell erhalten worden sind. Von ihnen kommen für die gegenwärtige Arbeit nur die letzteren in Betracht, die sich auf die Änderungen des Spektrums im Magnetfeld beziehen, und die der Vf. in den folgenden Sätzen zusammenfaßt: Ein magnetisches Feld verringert die Fluoreszenzfähigkeit, obgleich magnetische Einw. auf nicht leuchtenden Joddampf nicht nachweisbar sind. Das Magnetfeld beeinflußt die Emission des einzelnen Jodmoleküls, indem es den Charakter des Spektrums ändert und das Energiemaximum nach längeren Wellen verschiebt. Die Schwächung des Fluoreszenz stellt sich als eine e-Funktion des Magnetfeldes dar. Die Wrkg. des Magnetfeldes äußert sich um so mehr, je stärker die Emission pro Molekül ist, unabhängig davon, ob das Spektrum durch monochromatische oder kontinuierliche Anregung erzeugt ist und qualitativ unabhängig von etwa beigemischten fremden Gasen. In der vorliegenden Abhandlung wird über Verf. berichtet, welche die Änderungen des durch die positive Säule des Glimmstroms erzeugten Fluoreszenzspektrums im Magnetfeld zum Gegenstand hatten. Da die aus den Halogenen bestehende Gasfüllung die Metallelektroden zerfrißt u. Verb. bildet, die die Glaswandungen angreifen oder den Gasinhalt der Röhren so verschlucken, daß die Entladung nur diskontinuierlich und bei höheren Stromdichten stattfindet, so verwendete der Vf. Elektroden aus Graphit, in welche die zur Stromzuführung dienenden, im Innern des Entladungsrohres durch einen Glasüberzug vor der Einw. der Halogene geschützten Pt-Drähte eingesteckt wurden. Aus den Ergebnissen seiner Verf. gelangt der Vf. zu den folgenden Sätzen: Das Bandenspektrum ist dem Jodmolekül zuzuordnen. Dafür spricht vor allem sein Auftreten bei Ionisierung dort, wo geringe Energie aufgewendet wird, und sein unter Entstehung des Linienspektrums erfolgendes Verschwinden bei Anwendung höherer Energie (Induktorbetrieb mit Kapazität usw.). Es wird durch die Vereinigung eines Jodmoleküls mit einem Elektron erzeugt, wobei es für den spektralen Charakter gleichgültig ist, ob das Elektron aus dem Molekülverband selbst stammt (Fluoreszenz), oder ob es von außen als freies Elektron (Kathodenstrahl) angelagert wird. Ein äußeres Magnetfeld wirkt bei jeder Erzeugungsart ein, indem es die (Wieder-)Anlagerung beschleunigt: der Intensitätsverlauf des Spektrums ändert sich, die Leuchtzeit nimmt ab, u. proportional der Verstärkung des Feldes scheidet sich ein bestimmter gleicher Prozentsatz der Leuchtträger für die Gesamtemission aus. Während bei Fluoreszenzerregung — solange also das Elektron niemals aus dem Molekülverband ausscheidet und in seiner Anziehungssphäre bleibt, das Magnetfeld keine mechanische Wrkg. auf das System Jodmolekül-Elektron ausübt, tritt diese zweite Wrkg. dazu, falls das Elektron aus vollständiger Ionisierung als freies Elektron sich dem Jodmolekül anlagert. Während der Anlagerung unter gleichzeitiger Emission des Bandenspektrums erfährt das System eine Rk. derart, daß es bestrebt ist, sich der magnetischen Einw. zu entziehen: es wird diamagnetisch und bewegt sich senkrecht zur Feldrichtung. In seiner elektrischen Wrkg. nach außen

hin muß es als neutral angesehen werden, da es an der Bewegung der Ionen nicht teilnimmt; von dem neutralen im eigentlichen Sinne unterscheidet es sich dadurch, daß dieses sich nicht diamagnetisch verhält. Diese diamagnetische Wrkg. ist dort und nur dort zu beobachten, wo das sein Bandenspektrum aussendende Jodmolekül aus dem Zustand der Ionisierung in den neutralen nichtleuchtenden Zustand übergeht, d. h. im Zustand der partiellen Ionisierung. Daraus daß die diamagnetische Wrkg. sich optisch und mechanisch durch Druckwrkg. zeigen läßt, geht hervor, daß der Übergang von Ionisierung zum Neutralelement nicht momentan stattfindet, sondern daß sich das Jodmolekül längere Zeit im partiell ionisierten Zustand befindet.

Weitere Verf. betrafen die Unters. der *negativen Glimmschicht*, also die *Entladung an der Kathode im Magnetfeld*. Im longitudinalen Feld zeigte sich die diamagnetische Erscheinung im verstärkten Maße, im transversalen Feld, wobei behufs Ausschluß sekundärer magnetischer Einww. auf die Entladung die Kathode mit einem Schutzmantel aus 1,5 cm dickem Eisen umgeben wurde, trat, wenn das Magnetfeld so nahe unter der Kathodenebene war, daß die magnetische Einw. bis oberhalb der Bohrung erfolgen konnte, in der Richtung des Kanalstrahlenbündels u. senkrecht zum Magnetfeld unterhalb der Durchbohrung der Kathode eine sehr intensive Leuchterscheinung auf, die das Bandenspektrum emittierte u. sich unterhalb der Öffnung fächerförmig teilte, um an der Wandung entlang nach unten zu gleiten. Das spektrale Aussehen der Entladungsröhre oberhalb des Magnetfeldes zeigte keine Veränderung. Die Bedingungen für das Eintreten dieser Erscheinung werden näher angeben, und es wird berechnet, daß wenn man den Jodmolekülen eine Geschwindigkeit beilegt, wie sie die Messungen an Kanalstrahlen ergeben haben ($2,5 \times 10^8$ cm sec⁻¹), die maximale Leuchtzeit eines partiell ionisierten Jodmoleküls beim Leuchtweg 12 cm etwa 5×10^{-8} sec beträgt.

Vf. gelangt zu dem Schluß, daß man eine Reihe von Erscheinungen, die bei der Fluorescenz des Joddampfes, bei seinem Verh. im ionisierten Zustand u. bei der Einw. magnetischer Kräfte beobachtet worden sind, durch die Annahme deuten kann, daß das Jodmolekül außer im ionisierten und ganz neutralen Zustand sich noch längere Zeit (5×10^{-8} sec) in einem Zwischenstadium befindet, während dessen es das Bandenspektrum emittiert. (Ann. der Physik [4] 64. 673—92. April 1921. [2/11. 1920.] Aachen, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Wilhelm Traube und Emil Reubke, Über das Gleichgewicht: Fluorwasserstoff-Schwefelsäure-Fluorsulfosäure. Innerhalb gewisser Grenzen der Wasserkonz. stellt sich zwischen HSO_3F und W. einerseits und H_2SO_4 und HF andererseits ein Gleichgewicht ein, und zwar sowohl durch Zers. der HSO_3F mit W. wie auch von der anderen Seite durch die B. von HSO_3F :



Daß HSO_3F beim Zusammentreffen von HF und H_2SO_4 bei Ggw. nicht unerheblicher Wassermengen entsteht, kann mit Hilfe des in W. ziemlich wl. Nitronsalzes der HSO_3F unmittelbar gezeigt werden. Die B. von einbasischer HSO_3F aus je 1 Molekül einer zweibasischen und einer einbasischen Säure läßt sich auch titrimetrisch verfolgen. — Die Rk. : $\text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ verläuft außerordentlich langsam; in Lsgg. höherer Konz. stellt sich entsprechend den reagierenden Mengen ein Gleichgewicht ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1618—26. 9/7. [8/6.] Berlin, Chem. Institut d. Univ.) SONN.

James Kendall und Arthur W. Davidson, Der Schmelzpunkt von Ammoniumsulfat. Exakte Verss. ergaben, daß der von JÄNECKE mitgeteilte F. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ falsch ist. Das saure Salz hat nicht F. 251°, sondern $146,9 \pm 0,5^\circ$, das neutrale Salz nicht 359°, sondern $513 \pm 2^\circ$. Betreffs der Versuchsanordnung sei auf das

Original verwiesen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 303—4. 1/4. [2/2.] New York, Columbia-Univ.) GRIMME.

Engen Ryschkewitsch, Über die Verflüssigung des Kohlenstoffes. Aus etwa 25 cm langen und 1,5 cm dicken Kohleplatten war eine Kassette hergestellt, deren beide Seiten Öffnungen von 7×7 cm Querschnitt darstellten. In diese waren als Elektroden zwei zylindrische Stäbe aus gepreßter Kunstkohle mit etwa 8% Aschengehalt eingesetzt, die am anderen Ende mit zwei ungefähr 2 cm langen prismatischen Ansätzen versehen waren, deren quadratischer Querschnitt ebenfalls 7×7 cm betrug. Die Kohlekassette wurde mit etwa 85% ig. Schuppengraphit angefüllt u. ein Strom von 500—600 Amp. (Drehstrom von 28—30 Volt Klemmenspannung) 8—12 Std. lang hindurchgeleitet. Die quadratischen Enden der Kohlelektroden zeigten dann eigentümliche Formänderungen, die nur als durch Schmelzung entstanden erklärt werden können. Sie treten besonders deutlich an dem Rande auf, der nach dem Boden der in einen Ofen aus hoch feuerfestem Material eingebauten Kassette hin gerichtet ist. Die Verflüssigung erfolgt nur, wenn die Kohlen schon durch vorherige Verss. vollständig in Graphit umgewandelt sind, also bei reinem C. Die Farbe der geschmolzenen Stellen ist lichtgrau, weniger glänzend als bei den ungeschmolzenen graphitierten Stellen. Die erstarrte Schmelze ist weich und kann mit dem Messer geschnitten werden. Die dabei erzeugte Schnittfläche zeigt weder körnige, noch schuppige Struktur. Ferner sind sowohl am Rand der quadratischen Endfläche der Elektroden als an dieser selbst erstarrte Kohlenstofftröpfchen sichtbar, aus deren Form und Anordnung, wie die beigegebenen Photogramme erkennen lassen, hervorgeht, daß sie durch die Vereinigung kleinerer herabfließender Tröpfchen entstanden sind. Die Analyse des Erstarrungsprod. ergab nur 0,1% Asche. Der in der Nähe der Vorderfläche der Elektroden befindliche Schuppengraphit ist an dieser Stelle angebacken; er ist matt, dunkelgrau, und seine Schuppen, manchmal noch deutlich erkennbar, erscheinen miteinander verbacken, und unmittelbar an der Elektrodenfläche hat er sich in eine homogene M. umgewandelt. 0,3 g davon hinterließen keinen wägbaren Aschenrückstand. Ein 20 cm langer Stab aus reinem Graphit, dessen Querschnitt $1 \times 1,5$ cm betrug, und der frei in der Mitte des Ofens zwischen den beiden Elektroden eingespannt war, fiel nach 7-stündigem Durchgang von 300 Amp. an dem einen Ende herab, und zeigte an der Endfläche nach dem Abschaben einiger mütter Fetzen unter dem Mikroskop bei 100-facher Vergrößerung nierenförmige, zusammengeschmolzene Kohlenstofftröpfchen. Der Aschengehalt der abgeschabten Stellen war 0,1%. Den Schluß der Abhandlung bildet eine kritische Besprechung der früheren, demselben Gegenstand gewidmeten Unterss., die teils erfolglos, teils nicht hinreichend beweiskräftig waren. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 57—64. 21/2. [20/3.] Kropfmühl bei Passau, Phys.-chem. Lab. d. Graphitwerk-Kropfmühl-A.-G.) BÖTTGER.

Albert F. O. Germann und Harold S. Booth, Die Dichte des Siliciumtetrafluorids. Die M. von 1 l des ohne Anwendung von Wärme und bei Ggw. eines großen Überschusses von Quarz und Glaswolle dargestellten und alsdann sorgfältig gereinigten SiF_4 , von 0° und 760 mm Druck wurde gleich 4,6840 g gefunden. (Journ. Physical Chem. 21. 81—100. Februar 1917. Cleveland, Ohio, The Morley Chem. Lab. Western Reserve Univ.) BÖTTGER.

E. R. Wolcott, Eine neue Krystallform von Kaliumchlorat. (Vgl. A. P. 1355588; C. 1921. II. 697.) Gleiche Teile von californischem Rohöl (ca. 20° B \acute{e} .) und rauchender H_2SO_4 werden unter 1-stündigem Röhren derart gemischt, daß die Temp. nicht merklich ansteigt. Teer durch Absitzenlassen trennen und mit W. auf D. 1,066 = ca. 6% einstellen. Gesättigte Lsg. von 200 g KClO_3 mit 10 ccm obiger Teerlsg. versetzen, mit W. auf 800 ccm verd., aufkochen und krystallisieren lassen. Beim Umkrystallisieren der gebildeten Krystalle aus W. entstehen faserige, seidige

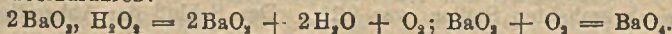
Kristalle, Brechung $\alpha = 1,440$; $\beta = 1,516$; $\gamma = 1,525$. Doppelbrechung 0,060. Optischer Achsenwinkel $2E = 45^\circ$, negativ. Das neue Material eignet sich besser zu Sprengstoffen, weil es beim Mahlen weniger explosiv ist als n. $KClO_3$. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 215—16. 1/3. 1921. [13/12. 1920.] Los Angeles, [California], Lab. der Western Precipitation Co.) GRIMME.

M. Pierrat, *Über die Löslichkeit einiger Kaliumsalze in Gemischen von Wasser und Alkohol*. Die folgende Tabelle enthält die nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Werte in g pro l bei 14° :

	% Alkohol						
	94,7	58,5	42,4	27,3	15,9	8,7	0
K-Ditartrat.	0,05	0,2	0,42	0,77	1,5	2,2	4,8
$KClO_4$	0,15	2,6	3,9	5,7	—	—	12,4
K_2PtCl_6	0,02	0,2	0,5	1,4	2,6	4,2	9,3
K_2SiF_6	0,0096	—	0,05	0,09	0,21	0,46	0,9
$K_2Co(NO_2)_6$	0,026	—	0,033	0,036	0,056	0,09	0,21

Bzgl. einiger anderer Werte und der Leitfähigkeitsdaten vgl. das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1041—43. 25/4. [18/4.*]) RICHTER.

Wilhelm Traube und Walter Schulze, *Über die sauerstoffreichsten Oxyde des Calciums und Bariums*. Die gefärbten Ca-Peroxydpräparate wurden fast immer dargestellt durch kurz dauernde Einw. von reinem 30%ig. H_2O_2 auf Ca-Peroxyd-octahydrat bei etwa 100° . Man erhält in W. wl., pulverige Ndd., die nach dem Trocknen eine am besten als „erbsengelb“ zu bezeichnende Färbung zeigen. Im feuchten Zustande besitzen sie ein noch dunkleres, mehr braungelbes Aussehen. Getrocknet sind die Präparate durchaus beständig und vertragen selbst Erhitzen auf 130° , ohne ihre Farbe und sonstigen Eigenschaften zu ändern. — Auch durch Digerieren von fein geschlämmtem Kalk mit H_2O_2 bei Wasserbadtemp. entstehen gefärbte Ca-Peroxydpräparate. — In der gelben Ca-Verb. liegt ein den Alkalitetroxyden an die Seite zu stellendes *Ca-Tetroxyd*, CaO_4 , vor. — Viel weniger beständig als das Ca-Tetroxyd ist die ihm entsprechende *Ba-Verb.* — Bezüglich der Entstehung des BaO_4 aus $BaO_3 \cdot H_2O_2$ nehmen Vf. an, daß ein Teil des O_2 , der sich bei der nach der ersten der nachfolgenden Gleichungen vor sich gehenden Zers. des Peroxyhydrats entwickelt, dazu verwendet wird, um einen Teil des BaO_3 in das Tetroxyd überzuführen:



Die schließlich entstehenden, nur geringe Mengen des O-reichen Oxyds enthaltenden Präparate, die auch nur schwach, aber doch deutlich gefärbt sind, können auf 100° erhitzt werden, ohne daß ihre Färbung völlig verschwindet. — Eine Entstehung von Ca-Tetroxyd — allerdings in merklich geringerem Maße — tritt auch ein, wenn man Ca-Peroxydoctahydrat mit W. allein auf 100° erwärmt. Die B. von Ca-Tetroxyd scheint nur vom Ca-Peroxydoctahydrat aus möglich zu sein. — Eine B. von Ca- und Ba-Tetroxyd tritt auch ein, wenn die Peroxyde des Ca und Ba entweder durchfeuchtet mit H_2O_2 , oder in Gestalt ihrer Peroxyhydrate ultravioletter Strahlung ausgesetzt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1626—44. 9/7. [8/6.] Berlin, Chem. Inst. u. Univ.) SONN.

D. Hanson und Marie L. V. Gayler, *Die Konstitution der Aluminium-Magnesium-Legierungen*. Die unter Leitung von W. ROSENHAIN durchgeführten Untersuchungen betreffen die Konst. der binären Legierungen von Al und Mg. Nach Besprechung der Ergebnisse der den gleichen Gegenstand betreffenden Unterss. von BOUDOUARD, GRUBE u. EGER werden die Darst. der Legierungen mit 35—70% Mg beschrieben, das Ergebnis der thermischen Analyse an Hand des Gleichgewichtsdiagrammes u.

die Mikrostruktur der Legierungen an Hand von Schlißbildern erörtert. (Engineering 110. 788—91. 10/12. [15/9.*] 1920. Inst. of Metals.) DITZ.

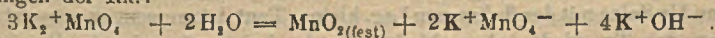
D. Hanson und Marie L. V. Gayler, *Die Konstitution der Aluminium-Magnesium-Legierungen*. In Forts. früh. Mitt. (Metal Ind. [London] 17. 383; C. 1921. I. 347; vgl. auch vorst. Ref.) werden die Ergebnisse der Unters. des Gefüges der Legierungen nach bestimmter Wärmebehandlung u. das Verhalten der Legierungen gegen Ätzfl. besprochen. (Engineering 110. 819—21. 17/12. 1920.) DITZ.

Wilhelm Prandtl, *Über das Absorptionsspektrum des Europiums und Samariums*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1726; C. 1920. III. 905.) Vf. sind Zweifel entstanden, ob die Streifen bei 375 und 362 tatsächlich, wie er zunächst vermutet hatte, dem Sa, oder ob sie nicht vielmehr dem Eu eigentümlich seien. Das Eu_2O_3 wurde deshalb in das Mg-Doppelnitrat übergeführt und dieses unter Zusatz von Mg-Bi-Nitrat und unter Heranziehung früher ausgeschiedener Fraktionen weiterhin der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Nach 30 Reihen von Krystallisationen zu je 8—10 Fraktionen wurden diese, mit den leichter l. Gd-haltigen beginnend, ausgeschieden, das Eu aus einer jeden abgetrennt und spektroskopisch geprüft. Die sicher Sa-freien Fraktionen zeigten dabei deutlich die erwähnten Streifen, deren Intensität mit steigendem Gehalt an Eu zu-, mit steigendem Gehalt an Gd abnimmt. Der Streifen bei 362 ist sogar einer der stärksten des Eu, der mit demjenigen des Sa zwar zusammenfällt, sich aber durch seine scharfe Begrenzung von dem letzteren unterscheidet. Das gesamte Absorptionsspektrum des Eu wurde mit Lsgg. verschiedener Konz. neu aufgenommen, ebenso zum Vergleich dasjenige des Eu-freien Sa. Beim Eu wurden in einer 20%ig. Lsg. (20 g Eu_2O_3 in 100 ccm Lsg.) bei Benutzung einer 50 mm dicken Schicht die folgenden Absorptionstreifen beobachtet: 593,5—583,9; 579,0; 537,5—533,5; 525,9—525,3; 465,6—464,3; 399,6—396,8—392,9 (das stärkste noch in $\frac{1}{8}$ %ig. Lsg. bei 50 mm Schichtdicke erkennbare Absorptionsgebiet); 386,4—384,2; 381,2—379,5; 376,2—373,6 (breites, besonders nach Violett zu unscharf begrenztes Band); 367,2—365,5 (sehr schwach); 363,7—361,7 (zweitstärkstes Absorptionsgebiet, noch in $\frac{1}{8}$ %ig. Lsg. erkennbar; scharf begrenzt).

Die Absorptionsmaxima des Sa in 20%ig. Lsg. bei 50 mm Schichtdicke liegen bei 560; 529; 500,7; 479,5; 464; 451,6; 442; 417; 407; 401; 390; 375; 363; 355; 345,5. Die Zahlen stimmen im allgemeinen besser mit den Angaben von FORSLING (Bihang Kgl. Svenska Vetenskaps Akad. Handl. 18. No. 4 u. 10. 1892—93) als mit denjenigen von DEMARÇAY (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1185) überein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 96—100. 13/4. 1921. [Dez. 1920.] München, Bayr. Akad. d. Wissensch.) BÖTTGER.

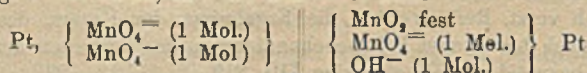
H. Herzfinkiel und L. Wertenstein, *Über die Sichtbarkeit der Reichweite der α -Strahlen in phosphoreszierendem Zinksulfid*. Vf. beschreiben eine Versuchsanordnung, die es gestattet, die durch ein α -Teilchen in Zinksulfid erzeugte Szintillation in Form einer Lichtbahn sichtbar zu machen. Dies geschieht dadurch, daß man die α -Teilchen u. Mk. streifend auf den ZnS-Schirm fallen läßt. Die Länge der Szintillationslinien entspricht dem der Länge der Reichweite der α -Strahlen in ZnS. (Journ. de Phys. et Ra [6] 1. 146. Nov. [21/1.] 1920. Warschau, Lab. f. Radiologie.) BUGGE.

Charles E. Ruby, *Die Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion zwischen Manganat, Permanganat und Mangandioxyd*. Vf. untersuchte die Gleichgewichtsbedingungen der Rk.:

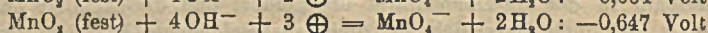
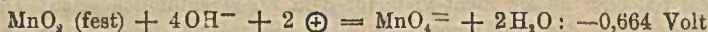


Die Versuchsergebnisse — Zus. der Gleichgewichtsgemische u. Gleichgewichtskonstanten bei 45° — werden tabellarisch mitgeteilt. Die durch den Ausdruck $(\text{MnO}_4^-)(\text{OH}^-)^4/(\text{MnO}_2)$ gegebene Gleichgewichtskonstante (wobei die Ionenkonz.

unter der Annahme berechnet werden, daß alle Substanzen vollständig ionisiert sind, oder daß ihre Ionisationen sich gegenseitig kompensieren) hatte bei 45° den Mittelwert 53. Die bei der Rk. auftretende entsprechende Abnahme der freien Energie beträgt 10500 Joule, und die EK. einer Zelle



ist bei 45° + 0,0545 Volt. Nimmt man an, daß diese EK. bei 25° denselben Wert hat, und kombiniert man ihn mit dem mol. Elektrodenpotential (−0,61 Volt) von $\text{MnO}_4^- + \oplus = \text{MnO}_4^-$, so lassen sich folgende mol. Elektrodenpotentiale bei 25° ableiten:



(*Journ. Americ. Chem. Soc.* 43. 294–301. Febr. 1921. [6/12. 1920.] Cambridge, Mass. Inst. of Technol. Lab. of Phys. Chem.) BUGGE.

Fr. Flade, H. Scherffig und E. Deiss, Über die ultramikroskopische Untersuchung der Manganarsenatgallerte. Die zuerst wahrnehmbaren Fasern gehen beim Altern in Blättchen und Tafeln über. Damit wird die Gallertstruktur aufgehoben. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 116. 223–30. 24/5. [5/2.] Marburg. Chem. Inst.) LIESEGANG.

A. Duboin, Über die Konstitution der Smalte. Trägt man in 40 g geschmolzenes KF 8 g SiO₂ und darauf 6,6 g CoO ein, läßt dann rasch erkalten u. schm. darauf von neuem mit 100 g KCl bei Dunkelrotglut, so entsteht vorwiegend ein Prod. der Formel $K_2O, CoO, 3SiO_2$. Dunkelblaue Krystalle. D° 2,8. Wird durch H₂ bei Rotglut unter Red. des CoO zers., bei langdauernder Einw. von h. NH₄Cl-Lsg. angegriffen. Bei Anwendung von 45 g KF, 100 g KCl, 2,9 g CoO u. 8,047 g SiO₂ entsteht in größerer Menge eine Verb. $KCl, K_2O, CoO, 4SiO_2$. Heller blaue Krystalle. D° 2,57. Verhält sich gegen NH₄Cl wie die vorige Verb. Wird auch erhalten, wenn man 40 g KF mit mehr als der berechneten Menge HF u. dem Entwässerungsprod. von 19,345 g Kobaltchlorürhydrat versetzt u. bei heller Rotglut 8,585 g SiO₂ einträgt und nach Erkalten mit 100 g KCl schm. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 172. 972–74. 18/4.*) RICHTER.

Otto Hahn, Über eine neue radioaktive Substanz im Uran (Vgl. HAHN und MEITNER, *Physikal. Ztschr.* 21. 591; *C.* 1921. I. 720, sowie HAHN, *Naturwissenschaften* 9. 84; *C.* 1921. I. 1014). Das At.-Gew. des Ur ist um 0,2 Einheiten höher, als man nach seinen Beziehungen zum Ra erwarten sollte. Zur Erklärung hat K. HERMANN dem Vf. gegenüber die Vermutung geäußert, daß unabhängig von der Akt-Reihe das Ur I vielleicht als ein Isotopengemisch aufzufassen wäre. Dieses Gemisch müßte zu etwa 90% aus dem Ur I vom Atgew. 238 und zu 10% aus einem Ur III vom Atgew. 240 bestehen. Ur III würde dann vermutlich eine Reihe aktiver Zerfallsprodd. bilden, ohne daß man sie bei ihrer verhältnismäßig geringen Menge bisher hätte entdecken müssen. Die Auffindung eines neuen radioaktiven Zerfallsprod. im Ur rückt diese Hypothese in entscheidbare Nähe. Bei den Verss. von HAHN und MEITNER über die Lebensdauer des Protaktiniums hatten sich gelegentlich kleine Unstimmigkeiten in den elektroskopischen Messungen der abgeschiedenen Prodd. gezeigt, die damals für Infektionen mit Spuren von Th B gehalten und nicht weiter verfolgt wurden. Bei genauer Unters. dieser Erscheinungen zeigte sich indes, daß, wenn Ur-Salze mit der flüßsaurer Lsg. kleiner Tantalsäuremengen versetzt wurden, und dann das Ta wieder abgeschieden wurde, bei genügend schnellem Arbeiten außer dem Ur X eine schwach abnehmende Aktivität von zunächst unbekanntem Ursprung auftrat. Von Spuren Mesothor 2 rührt nach besonderen Kontrollverss. die geringe Aktivität nicht her. Die Möglichkeit der Infektion der benutzten Gefäße

wurde durch Verwendung neuer Pt-Gefäße, Gläser und Trichter ausgeschlossen. Die Pt-Gefäße waren leihweise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt. Nach Ausschließung dieser Irrtumsmöglichkeiten konnte durch Wiederholung der Verss. der Beweis erbracht werden, daß es sich bei der fraglichen Substanz um ein neues radioaktives Prod. mit ganz bestimmten chemischen und radioaktiven Eigenschaften handelte. Der neue Körper wird vorläufig mit UZ bezeichnet. Es wurde bei der Darst. der Substanz zunächst das Ur X von dem Ur-Salz abgetrennt; denn UZ findet sich stets beim U X. Zunächst wird die größere Menge des U durch fraktionierte Krystallisation des Nitrats entfernt. In den Mutterlaugen wird Fe zugesetzt und bei dessen Fällung, die das Ur in Lsg. läßt, das UX zugleich mit dem UZ niedergerissen. Das UX—UZ haltige Fe wird durch Umfällen mit NH_3 und wenig Ammoniumcarbonat von Spuren Ur befreit und mit diesem gereinigten Fe dann die Ta-Verarbeitung durchgeführt. Das das UX enthaltende La war immer mehrere hundertmal stärker aktiv als das Ta oder das Fe. Die schnell absetzende Substanz fand sich beim Ta, eine geringe Menge aber gewöhnlich auch beim Fe. Die klare flußsaure Lsg. des Ta und Fe wird mit einer neuen kleinen Menge Lanthannitrat versetzt. Dieses reißt bei seinem Ausfallen die geringen Spuren in Lsg. gegangenen UX mit, UZ bleibt in Lsg. Es gelingt so die Reinigung des UZ vom UX auf ein Hunderttausendstel. Aus größeren Ur-Mengen ließen sich ausreichende Mengen von UZ darstellen, um seine radioaktiven Eigenschaften zu ermitteln. Es wurde mit dem sehr reinen Präparat eine Absorptionskurve der Strahlen in Al aufgenommen. Der Hauptteil der Strahlung ist recht weich. Als Absorptionskoeffizient von UZ in Al ergibt sich 170 bis 58 cm. Die Beteiligung von UZ an der Gesamtstrahlung des UX wird auf etwa $\frac{1}{4}\%$ geschätzt. Als Muttersubstanz von UZ kommt von bekannten Körpern UX in Betracht. Ist UX₁ die Muttersubstanz, so wäre bei UX₁ ein dualer Zerfall mit β -Strahlenumwandlung anzunehmen; ein solcher ist bisher anderweit noch nicht bekannt. Hat dagegen UZ als Muttersubstanz ein noch unbekanntes β -strahlendes Isotopes von UX₁, so hätte man eine neue radioaktive Reihe neben der U-Reihe entsprechend der obigen Vermutung von K. HERMANN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1131—42. 11/6. [14/3]. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. für Chemie.) BYK.

Franz Brössler, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 125. Über die Erreichung des Sättigungsstromes in Zylinderkondensatoren bei Ionisation durch Radiumemanation im Gleichgewichte mit ihren Zerfallsprodukten.* (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 129. 47—57. 8/1.* 1920. — C. 1920. III. 782.) PFLÜCKE.

Stefan Meyer, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 130. Zur Kenntnis der Zerfallskonstante des Aktiniums und des Abzweignungsverhältnisses der Aktiniumreihe.* (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 129. 483—90. 29/4.* 1920. — C. 1920. III. 761.) PFLÜCKE.

J. J. van Laar, *Über die kritischen Größen im Fall von Assoziation, wenn die Molekularattraktion durch Dissoziation der Moleküle zu dissoziierten Atomen eine erhebliche Vergrößerung erfährt und Bemerkungen zu den kritischen Daten des Quecksilbers. II. (Schluß.)* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 49; C. 1921. I. 436.) Vf. leitet eine allgemeine Beziehung für den Dissoziationsgrad von Doppelmolekülen ab und berechnet einige thermodynamische Differentialquotienten (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 302—18. 24/9. (Frühjahr) 1920, La Tour près Vevey.) BYK.

Gertrud Aronheim, *Zur Deutung der elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams.* Die Verss. schließen an die Arbeiten von COEHN an (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 100—6, C. 1906. II. 409—10; Ztschr. f. Elektrochem. 12. 609; C. 1906. II. 1034), durch welche der Nachweis erbracht worden war, daß beim Zerfall des NH_4 -Amalgams Teilchen entweichen, die eine oberhalb

des als Kathode dienenden Hg angebrachte Metallplatte positiv laden. Die von der Vfn. angewendete Versuchsanordnung gestattete, die Abhängigkeit der Ladungserscheinungen von der Temp., der angelegten Spannung und der Höhe der Auffangplatte quantitativ zu verfolgen, wobei am Elektrometer entweder die Aufladung des Hg oder diejenige der Metallplatte oberhalb des Gefäßes direkt oder durch Entladung eines an sie angeschlossenen positiv oder negativ geladenen Elektrometers gemessen werden konnte. Nachdem durch besondere Vers. die Reproduzierbarkeit der Erscheinung nachgewiesen war, ergab sich, daß bei jeder Temp. die Aufladung des Hg bis zu einem Maximum steigt, welches bei 34° seinen größten Wert erlangt. Ferner wurden mit Bestimmtheit Träger der negativen Ladung nachgewiesen; ihre Zahl ist bei niedriger Temp. größer als bei höherer. Um alle positiven Träger zurückzuhalten, muß am Hg die „Neutralisationsspannung“ —12 Volt bei jeder Temp. angelegt werden. Nach beendeter Elektrolyse ist vor einem dunklen Hintergrund eine von dem Amalgam ausgehende Nebelbildung wahrnehmbar, die bei höherer Temp. deutlicher sichtbar ist als bei niedriger. Die Nebel bestehen aus viel positiven neben wenig negativen Teilchen. Zur Amalgambildung werden nur 90 bis 96% des Stromes ausgenutzt; ein Einfluß der Temperatur auf die entstehende Amalgammenge konnte nicht festgestellt werden. Der Zerfall des Amalgams beginnt unmittelbar nach Stromunterbrechung, erfolgt aber stets nur teilweise, so daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen zerfallenem und nicht zerfallenem Amalgam ausbildet. Die im Innern entstehenden Gase sind, da ein Durchbrechen der Oberfläche niemals stattfindet, nicht in Form von Blasen, sondern in kolloidaler oder molekularer Verteilung anwesend.

Um zu untersuchen, ob die beobachteten elektrischen Erscheinungen ein Analogon zum Wasserfalleffekt darstellen, wurden Vers. angestellt, bei denen verschiedene Gase (H_2 , NH_3 , CO_2) unter verschiedenen Drucken durch Hg hindurchperlten. Die $\frac{1}{2}$ mm weite Ausströmungsöffnung befand sich in verschiedener Höhe unterhalb des Quecksilberspiegels. Beim H_2 nahm das Gas eine deutliche positive, das Quecksilber eine deutliche negative Aufladung an, namentlich wenn die Spitze der Oberfläche möglichst nahe war. Die Kurven, welche die Aufladungen in ihrer Abhängigkeit vom Druck darstellen, ähneln in ihrer Form den beim Ammoniumamalgam erhaltenen, falls die Aufladung im letzteren Falle in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurde. Diese spielt aber hier dieselbe Rolle wie dort der Druck. NH_3 bewirkte beim Durchperlen keinerlei Aufladung. Dagegen verhielt sich CO_2 (ebenso O_2 und SO_2) ebenso wie H_2 . Träger negativer Ladungen konnten bei keinem der benutzten Gase nachgewiesen werden, solange das Hg ganz rein war. Enthielt es aber eine ganz geringe Menge Zn (wenige mg in 1000 g), so traten beim Durchperlen die gesamten Erscheinungen des Ammoniumamalgameffektes auf. Der Ammoniumeffekt ist sonach als Lenardeffekt zu deuten, und alleiniger Träger der Ladung ist der durch die Zersetzung entstehende Wasserstoff. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 95—133. Febr. 1921. [März 1920.] Photochemische Abteilg. der Phys.-Chem.-Inst. Göttingen.)

Arthur E. Hill, *Die Verteilung eines starken Elektrolyten zwischen Benzol und Wasser. Silberperchlorat* ist l. in Chlorbenzol, Glycerin, Essigsäure, Toluol u. Nitrobenzol. In W. löst sich $AgClO_4$ in Mengen bis zu 2386 g, in Bzl. bis zu 45,29 g pro Liter Lsg. (bei 25°). In Bzl.-Lsg. ist es sowohl in Form von einfachen Molekülen wie in solcher von Molekülen mit doppeltem und dreifachem Mol.-Gew. vorhanden. Das durchschnittliche Mol. Gew. kann bis zu einer Konz. von 0,14 n. durch den Ausdruck $C^{0.17}/1,571 \cdot 10^{-3}$ wiedergegeben werden. Elektrolytische Dissoziation ist nicht oder höchstens in demselben Maße wie bei reinem W. vorhanden. Vf. berichtet über ein Verf. zur Berechnung der Konz. der drei verschiedenen Arten von $AgClO_4$ -Molekülen in Bzl.-Lsg. und gibt eine graphische Darst. ihrer Mol.-Konz.

BÖTTGER.

Verteilungsverss. ergaben, daß W. das Salz vollkommen aus der Bzl.-Lsg. extrahiert (bis zu einer Konz. von 2,3-n. in der wss. Schicht). Die Versuchsergebnisse werden dahin ausgelegt, daß AgClO_4 , das offenbar ein typisches Salz ist, in W. sowohl bei hoher wie bei niedriger Konz. vollkommen ionisiert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 254–68. Febr. 1921. [28/10. 1920.] New York, N. Y. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab)

BUGGE.

Hugh Stott Taylor und Georg St. John Perrott, *Thermochemische Daten von Cadmiumchlorid und -jodid*. Vff. haben die EKK. folgender Ketten bestimmt:

CdAm CdCl_2 -ges. Lsg. AgCl Ag	EK. bei 25°	0,62478 V.
CdAm CdCl_2 -ges. Lsg. PbCl_2 PbAm	„ „ „	0,14840 V.
CdAm CdJ_2 -ges. Lsg. AgJ Ag	„ „ „	0,3035 V.
CdAm CdJ_2 -ges. Lsg. PbJ_2 PbAm	„ „ „	0,1135 V.

Aus diesen Daten können noch die EKK. der Ketten $\text{PbAm} | \text{PbCl}_2 | \text{AgCl} | \text{Ag}$; und $\text{Ag} | \text{AgJ} | \text{PbJ}_2 | \text{PbAm}$ abgeleitet und mit den direkten Messungen von BRONSTEDT (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 668) verglichen werden. — Es wurde eine gute Übereinstimmung gefunden. Auch können diese Zahlen zur Best. der Rk.-Wärme benutzt werden. Die so berechneten Werte können mit den calorimetrisch bestimmten aus den Messungen von THOMSON, COHEN und BRUINS (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 587), BRAUN und KOREF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 87. 175; C. 1914. II. 522) berechneten verglichen u. in folgender Tabelle wiedergegeben werden:

Reaktion	U elektrochem. bestimmt	U thermo- chemisch
$\text{Cd} + 2\text{AgCl} + 2,5\text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}$	40030	39530
$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}$	15250	14650
$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg}$	37510	36765

Die Bildungswärme von CdJ_2 wurde calorimetrisch neu bestimmt und zu 48400 gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 484–93. März 1921. [17/12. 1920.] Princeton, N. J.)

E. RONA.

T. R. Briggs und W. J. Bartlett, *Die Adsorption von Arsenitrioxyd durch Metazinn säure*. Bei der elektrolytischen Reinigung des Cu wird zur Entfernung des As_2O_3 der unreine oder verbrauchte Elektrolyt mit Metazinn säure versetzt. Da die Existenz von Verb. zwischen As_2O_3 und H_2SnO_3 unwahrscheinlich ist, und anderseits BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3138, C. 1904. I. 1195) nachgewiesen hat, daß die Entfernung des gelösten As_2O_3 durch Ferrihydroxyd auf einem Adsorptionsvorgang beruht, ist zu vermuten, daß ähnliches für den vorliegenden Fall gilt. Vff. haben das Gleichgewicht zwischen suspendierter Metazinn säure u. As_2O_3 -Lsg. bei Abwesenheit wie bei Ggw. von CuSO_4 und H_2SO_4 bei 21°, 45° und 99° untersucht. Das Gleichgewicht stellt sich schon bei gewöhnlicher Temp. innerhalb weniger Stdn. ein und ist umkehrbar. Bei höherer Temp. ist die Adsorption geringer als bei gewöhnlicher, bei der das Arsenitrioxyd auch bei Ggw. von H_2SO_4 oder von H_2SO_4 u. CuSO_4 von der Metazinn säure adsorbiert wird. Die Ggw. der H_2SO_4 strebt die Adsorption aufzuheben. Für das Bestehen von Verb. zwischen m-Zinn säure und As_2O_3 läßt sich aus den Verss. kein Beweis erbringen; die von REICHARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1019. 30. 1913; C. 94. I. 1046. 97. II. 888) vermuteten Verb. sind vermutlich Adsorptionsverb., und ebenso beruht das von GRÜSSNER und BADT angegebene Verf. zur Entfernung des As_2O_3 aus verbrauchten Elektrolyten (A. P. 489 632 und 489 633) auf einem Adsorptionsvorgang. Die Ggw. anderer Verunreinigungen, die stärker adsorbierbar sind als As_2O_3 , vermindert dessen Adsorbierbarkeit, und daraus folgt die gelegentliche Unzuverlässigkeit des Verf., auf die schon ADICKS (Journ. Franklin Inst. 160. 423) hingewiesen hat. Auch die physikalische Beschaffenheit der Metazinn säure spielt bei

dem Prozeß eine hervorragende Rolle. Adsorbiertes As_2O_3 übt auf Metazinnsäure eine ausgesprochene peptisierende Wirkg. aus. (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 723 bis 33. 1921. 37. Hauptvers. d. amerik. elektrotechn. Ges. Boston. 8/4. 20. [März 20]. Cornell Univ.)

BÖTTGER.

Theodore W. Richards und Sylvester Boyer, *Weitere Untersuchungen über Gallium. Sein elektrolytisches Verhalten, Reinigung, Schmelzpunkt, Dichte, Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität, Oberflächenspannung und latente Schmelzwärme.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 133; C. 1919. III. 697.) Das von den Vff. beobachtete einfache Elektrodenpotential des Galliums war nicht leicht mit konstantem Wert zu reproduzieren. Sein Höchstwert betrug nur ca. $-0,30$ Volt in 0,1-n. Lsg. (Kalomelektrode = $+0,56$ Volt), was einer Stellung des Ga in der elektrolytischen Reihe zwischen Indium und Zn entsprechen würde. Andererseits ist Ga entschieden schwieriger elektrisch aus sauren Lsgg. auszufällen als Zn. Auf Grund wiederholter Verss. könnte man dem Ga zufolge dieses Verh. ein einfaches Elektrodenpotential von mindestens $-0,7$ Volt zusprechen. Es kann jedoch in schwach sauren Lsgg. ausgefällt werden, wenn eine genügende Stromdichte angewandt wird. Möglicherweise lassen sich diese Unregelmäßigkeiten dadurch erklären, daß dem Ga ein schwacher Passivitätsgrad zukommt: reines Ga fällt Cu nur sehr langsam aus seinen Lsgg. — Nach vorhergegangener Reinigung durch Elektrolyse, die leicht Indium und viele andere Metalle entfernt, wurde das reine Ga vom Zn durch Glühen im Hochvakuum und durch Krystallisation befreit. Das so erhaltene Material hatte einen konstanten F. ($29,75^\circ$ — internationale H_2 -Skala). Die D. des Ga wurde zu 5,904, die von fl. Ga zu 6,095 (beides beim F.) ermittelt. Die Ausdehnung beim Festwerden ($0,00531$ ccm pro g) ist nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen. Der kubische Ausdehnungskoeffizient von festem Ga beträgt ca. 0,000055, $D.^{\circ}$ ist 5,907 und das Atomvol. 11,85. Die Kompressibilität des festen Ga wurde zu 0,0000020 ermittelt; die des fl. Ga ist doppelt so groß. Die Oberflächenspannung des fl. Ga in CO_2 beträgt bei 30° 36,54 mg/mm; Vergleichsverss. mit demselben App. ergaben für Hg bei derselben Temp. 44,06 mg/mm. Die aus der CLAPEYRONschen Gleichung berechnete latente Schmelzwärme und die Änderung des F. mit dem Druck wurde zu 19,04 cal/g bei 173 Megabar Druck gefunden; d. h. der F. wird durch Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre um $0,00207^\circ$ erniedrigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 274—94. Februar 1921. [5/11. 1920.] Cambridge, Mass. HARVARD UNIV., WOLCOTT GIBBS Chem. Lab.) BUGGE.

D. Organische Chemie.

R. de Forcrand, *Über den Schmelzpunkt des Heptans und des Gesetz der abwechselnden Schmelzpunkte.* Vf. hat in einer gemeinsam mit PAUL HENRY bereits 1896 ausgeführten Arbeit, über die er kürzlich (Congrès de Strasbourg de l'A. F. A. S. 1920) berichtet hat, den F. des normalen Oktans (Kp. korr. $125,3^\circ$, $D.^{\circ}$ 0,7183) zu $-57,4^\circ$ ($215,8^\circ$ abs.) ermittelt, während GUTTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1286) den stark abweichenden Wert $-98,2^\circ$ ($176,8^\circ$ abs.) angibt. Das Ergebnis der Neubestimmung ist deshalb von Interesse, weil die Kurven für die FF. der aufeinander folgenden homologen Verb. steigen oder fallen, je nachdem man von einer Verb. mit ungerader zu einer solchen mit gerader Anzahl von C-Atomen übergeht oder umgekehrt, so daß für die FF. zwei stetig verlaufende Kurven zu existieren scheinen, die einander mehr und mehr nähern, um bei den Verb. mit höherem C-Gehalt in eine mittlere Kurve überzugehen. Bei den GrenzkW-stoffen zeigte nun die Schmelzpunktkurve von C_1 bis C_8 zwei miteinander nicht übereinstimmende Teile, von denen der erste von C_1 bis C_6 in ausgeprägter Weise den sägezahnähnlichen Verlauf erkennen ließ, während der andere von C_6 bis C_8 bei Annahme des GUTTMANNschen Wertes für den F. von C_8H_{18} dauernd

anstieg. Durch die Neubestimmung des F. ist diese Unstimmigkeit beseitigt worden, und aus dem Kurvenverlauf konnte geschlossen werden, daß der F. des normalen Heptans, für den keine Bestst. vorlagen, in der Nähe von 179° (abs.) liegen muß. Die Messungen an dem nach dem GRIGNARDSchen Verf. dargestellten normalen Heptan (Kp. $98,8^{\circ}$ bei 760 mm, D_4^{20} 0,7010) führten zu dem Wert $178,25^{\circ}$ (abs.). Nach Messungen von JEAN TIMMERMANS (Journ. de Chim. physique 18. 134; C. 1920. III. 618) liegt der F. des normalen Propanes bei $-178,8^{\circ}$ ($85,2^{\circ}$ abs.).

Die Sägezahnregel gilt bei den Grenz-KW-stoffen in ausgeprägter Form nur von C_1 bis C_6 , dann folgt eine Stufe, und nunmehr steigt die Kurve dauernd an, jedoch stets beim Übergang von einem KW-stoff mit ungerader Anzahl von C-Atomen mehr als im entgegengesetzten Fall, wodurch immer noch der sägezahnähnliche Verlauf hervortritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 31—34. $3/1^*$.) BÖTTGER.

Charles Baskerville und Myron Hirsh, Die Schnelligkeit der Verdampfung von Äthylchlorid aus Ölen. Der allgemeinen Anwendung von Äthylchlorid als länger wirkendes lokales Anaestheticum stand seine leichte Flüchtigkeit entgegen. Letztere wird durch Vermischen mit Öl bedeutend herabgesetzt. Vf. bringen in einer graphischen Tabelle Belegmaterial für Mischungen von Äthylchlorid mit Öl allein und mit Öl und Ä. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 322—23. 1/4. 1921. [6/9.* 1920.] New York, College of the City.) GRIMME.

Lespiau, Einwirkung von 2,3-Dibrompropylen auf Isopropylmagnesiumbromid. (Vgl. LESPIEAU u. BOURGUEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1584; C. 1920. III. 373.) Bei der Rk. zwischen Isopropylmagnesiumbromid u. $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot Br$ in viel Ä. entsteht zunächst $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Farblose Fl., Kp. $126-127^{\circ}$. D_4^{18} 1,207; $n_D^{18} = 1,4627$. Liefert mit Brom $CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp. 116 bis 117° ; D_4^{17} 1,986; $n_D^{17} = 1,561$. Die Einw. von Na-Äthylat führt in guter Ausbeute zu $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp. 11 $70-71^{\circ}$; D_4^{17} 1,621; $n_D^{17} = 1,512$. Bei der Digestion mit Zn-Staub und w. 95% ig. A. und nachfolgenden Rektifikation erhält man ein konstant sd. Gemisch von A. u. Isobutylacetylen (2-Methylpentin-4), $CH : C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, das vom A. durch $CaCl_2$ befreit wird. Flüchtige Fl. von knoblauchartigem Geruch. Kp. 760 $61,5-62^{\circ}$; D_4^0 $0,7244$. Mit alkob. $AgNO_3$ entsteht $CAg : C \cdot CH_2 \cdot C_2H_7 + AgNO_3$. Blättchen, l. in h. A., fällt ammoniakalisches Cu_2Cl_2 gelb. — Bei der Einw. von Isopropylmagnesiumbromid auf Dibrompropylen entstehen neben $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C_2H_7$ violette Fl., aus denen eine farblose Verb. (Kp. 11 63° ; D_4^{24} 1,0942; $n_D^{24} = 1,456$) isoliert werden konnte, die vielleicht als Bronnonan, $(CH_3)_2CH \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aufzufassen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1236—38. $17/5^*$.) RICHTER.

Delépine, Fleury und Ville, Untersuchungen über das β, β -Dichloräthylsulfid. Die technischen, durch Einw. von Schwefelchloriden auf Äthylen hergestellten Sulfide enthalten überschüssigen S in unbekannter Bindung, der bei der Oxydation mit Chromsäure + HNO_3 , Schwefelsäure liefert, während aus reinem Dichloräthylsulfid überhaupt keine H_2SO_4 entsteht. Die technischen Prodd. spalten bei der Dest. im Vakuum etwas HCl ab; aus dem Destillat lassen sich Anteile ausfrieren, welche bei -15° noch nicht erstarren und sich in der Elementarzus. von Dichloräthylsulfid nur wenig unterscheiden. Wahrscheinlich liegen hier isomere Dichloräthylsulfide oder aus höher chlorierten Prodd. durch HCl -Abspaltung entstandene Vinylderiv. vor. Sie enthalten vermutlich noch β, β -Dichloräthylsulfid und zeigen in Bzl. dasselbe Mol.-Gew. wie dieses. Die kryoskopische Konstante des β, β -Dichloräthylsulfids wurde nach der Formel von RAOULT zu $60-62$, nach der Formel von LUGININ u. DUPONT zu 38 ermittelt. Der letzte Wert gilt bei Bzl., Chlorbenzol, CCl_4 u. CS_2 für $dt = 10-15^{\circ}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1238—40. $17/5^*$.) RICHTER.

Erich Schmidt, Richard Schumacher und Hans Kuhlmann, *Darstellung von Chlor- und Bromtrinitromethan*. Die beiden Verbb. gewinnt man bei der Einw. von Chlor, bezw. Brom auf Nitroformkalium. *Chlortrinitromethan*, $\text{CO}_2\text{N}_2\text{Cl}$, beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Suspension von 55 g trockenem, gesieblem K-Nitroform in 200 ccm Ä. bei Eiskühlung in ca. 1 Std. und Zugabe von W. Ä.-Rückstand farblos. Kp_{10} 32° bis auf etwas Vorlauf. Ausbeute 87,8%. F. 4,5°, macht aus KJ Jod frei; gleicht hierin dem Bromtrinitromethan (vgl. J. MEISENHEIMER und M. SCHWARZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2545; C. 1906. II. 867.), von dem es sich durch größere Beständigkeit unterscheidet. *Bromtrinitromethan*, schon von L. SCHISCHKOFF aus Brom und Nitroform oder seinem Hg-Salz erhalten (LIEBIGS Ann. 119. 247), aus 55 g K-Nitroform, 200 ccm trockenem Ä. und 46 g Brom. Ausbeute 93%. Kp_{10} 55–56°. F. 17–18°. Nitroformkalium (A. HANTZSCH und A. RINKENBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 631; C. 99. I. 872.) Darst. aus 60 g Tetranitromethan in 180 ccm gew. A. beim langsamen Zutropfen von 15 g K in 100 ccm gew. A. unter Turbinieren und Eiskühlung, 1 stdg. Stehen des Rk.-gemisches in Eis, Absaugen, Waschen mit A. und dann Ä. Ausbeute 96%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1483–84. 9/7. [10/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ. BENARY.)

Erich Schmidt und Richard Schumacher, *Zur Kenntnis des Tetranitromethans*. IV. Mitteilung. Überführung tertiärer Amine in sekundäre Nitrosamine (II) (III. Mitt. vgl. E. SCHMIDT und H. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 1537; C. 1920. III. 919). Das Verf. tertiäre fettaromatische Amine mittels Tetranitromethan in Ggw. von Pyridin in sekundäre Nitrosamine überzuführen, wurde auf einige kernhalogenisierte Amine übertragen. Bei tertiären aliphatischen Basen, ebenso beim N-Dimethyl-m-nitranilin erfolgt die Rk. vorteilhaft in Ggw. von Essigsäure. *N-Methyl-m-bromphenylnitrosamin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}$, Br, beim Zutropfen von 5,4 g Tetranitromethan zu 5 g N-Dimethyl-m-bromanilin und 2,7 g Pyridin in 25 ccm A. und 1 Std. Sieden. Gelbbraunes, erstarrendes Öl nach dem Abdest. des Ä. Ausbeute 89%. F. 43 bis 44° aus w. Gasolin. — *N-Dimethyl-m-bromanilin* (Darst. vgl. A. REINHARDT und W. STADEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 29) aus dem durch Wasserdampfdestillation gereinigten Basengemisch mittels Essigsäureanhydrid (vgl. H. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 720; C. 1910. I. 1507) Kp_2 100–104°. F. 11°. *N-Methyl-p-bromphenylnitrosamin*, aus N-Dimethyl-p-bromanilin, Pyridin, Tetranitromethan in A. und 2 Stdn. Sieden. Ausbeute 93%. Weiße Nadeln, aus Bzl + PAe, mit Tierkohle. F. 73–74°. — *N-Methyl-2,4-dichlorphenylnitrosamin*, Darst. analog. Ausbeute 92%. Gelblichweiße Nadeln F. 53–54°, aus verd. A. *N-Dimethyl-2,4-dichloranilin* (vgl. A. REINHARDT und W. STADEL, l. c.) aus dem durch Wasserdampf gereinigten Basengemisch mit Essigsäureanhydrid. Kp_2 92–95°. *Di-n-propylnitrosamin*, aus 1 Mol. tertiärem Amin, 2 Mol. Eg. in A. nach Zugabe von 1,1 Mol. Tetranitromethan bei Erhitzen 3 Stdn. im Rohr auf 100°, Durchschütteln mit KOH und zweimal Ausäthern nach Zugabe gesättigter NaCl-Lsg. Ausbeute ca. 92% hellgelbes Öl. $\text{Kp}_{1,5}$ 59–61°. *Di-i-butylnitrosamin*, Darst. aus Tri-i-butylamin analog, $\text{Kp}_{1,5}$ 68°, hellgelbes Öl. — *Di-i-amylnitrosamin* aus Tri-i-amylamin, hellgelbes Öl, $\text{Kp}_{2,5}$ 100–102°. — *Diäthylnitrosamin*, analog aus Triäthylamin. — *N-Methyl-m-nitrophenylnitrosamin*, aus N-Dimethyl-m-nitranilin, analog bei Erhitzen 3 Stdn. in der Wasserbadkanone. F. 74–75° (entgegen E. NÖLTING und TH. STRICKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 548, und F. ULLMANN, LIEBIGS Ann. 327. 112; C. 1903. I. 1213). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1414–19. 9/7. [3/5.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BENARY.

E. Bamberger, *Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine*. Beim Ansäuern einer alkal. Lsg. von Nitroäthan bildet sich, wie Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 45; C. 1902. I. 401) gefunden hat, nicht nur Äthylidennitronsäure

(*aci-Nitroäthan*), sondern auch etwas *Acethydroxamsäure* und anscheinend Spuren von *Nitrosoäthylalkohol*, deren genetische Beziehungen Vf. folgendermaßen deutet: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH})\text{OH}$.

Dies wird durch die Arbeit von STEINKOPF u. JÜRGENS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 688; C. 1911. II. 78) im wesentlichen bestätigt, nur wird von diesen Autoren mit gutem Grund angenommen, daß sich die Nitronsäure nicht direkt zu Nitrosoäthylalkohol isomerisiert, sondern sich zunächst in Acetaldehyd u. Nitrosyl spaltet: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{NOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH})\text{OH}$.

Ein zweifellos analoger Vorgang ist die Synthese des Nitrosophenylhydroxylamins aus Nitrosobenzol u. Nitrosyl von ANGELI. Bei der Oxydation von Aminen, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, oder Oximen, $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$, erhält man ebenfalls Nitronsäuren und Hydroxamsäuren, doch wäre es unberechtigt, in diesem Falle auf genetische Beziehungen dieser beiden Verb. zu schließen. Vf. erinnert daran, daß bei der Oxydation von Diazotaten die zwei Isomeren Diazobenzolsäuren u. Nitrosoarylhydroxylamine sicherlich nicht auseinander entstehen, ebensowenig wie bei der Oxydation von α -Naphthylidiazotat die α -Diazonaphthalinsäure und das β -Naphthochinon- α -diazid. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 328—32. März 1921. [28/12. 1920].) POSNER.

Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke, *Über die Aufspaltung von Chloralhydrat durch Mercuriacetat, Mercurioxyd und einige andere Metalloxyde*. 4. Mitteilung. *Über die Abspaltung von Kohlendioxyd aus organischen Verbindungen*. (3. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 190; C. 1920. I. 525.) Kocht man wss. Lsg. von $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ für sich, so wird kein CO_2 abgespalten, wohl aber beim Erhitzen des Verdampfungsrückstandes. In der beim Kochen einer 5%ig. Lsg. entstehenden Ausscheidung fanden Vf. außer dem von BERTHELOT beschriebenen orangefarbenen Salz $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{HgO}$ noch eine rein rote Verb., die kaum noch Acetat enthält. Die Angabe von COTTON (Journ. Pharm. et Chim. [5] 16. 481), daß bei Erhitzen der wss. Lsg. mit Chloralhydrat CO_2 unter gleichzeitiger Red. zu Hg^1 -Salz abgespalten wird, wird bestätigt. Die Menge CO_2 steigt nicht mit dem Gehalte an $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, sondern mit dem an $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$. Unter den Reaktionsprodd. fand sich stets Chlf. , ferner CO und Cl ; $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ spaltet also das Chloralhydrat wie Alkalien und alkal. Erden. Die gleiche Spaltung wird auch durch feuchtes wie durch trockenes (rotes) HgO , durch MgO , sowie durch verschiedene Schwermetalloxyde (ZnO , Fe_2O_3 , CuO) bewirkt. Die Wrkg. aller dieser Oxyde unterscheidet sich von derjenigen der Alkalien und Erdalkalien dadurch, daß die zunächst entstehende Ameisensäure weiter in CO_2 und CO und auch das Chlf. teilweise unter B. von ionisiertem Cl gespalten wird. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 233—39. Mai. [15/5.] Dresden, Chem. Inst. der Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

E. de Barry Barnett, *Mitteilung über die Darstellung von Chloracetylchlorid*. Das Verf. von HEUMANN u. KÖCHLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1627) zur Darst. von Säurechloriden mit Thionylchlorid läßt sich sehr gut zur Darst. von Chloracetylchlorid verwenden; man muß Chloressigsäure im Überschuß lassen, da sich Thionylchlorid von Chloracetylchlorid nicht trennen läßt. Vf. gibt eine Arbeitsvorschrift (Chem. News 122. 220—21. 13/5.) JUNG.

Charles Moureu und Ralph L. Brown, *Über einige Nitrile gemischter Funktion aus der Propionsäuregruppe*. Druckfehlerberichtigung. n_D^{20} von β -Brompropionsäurenitril ist nicht 1,470 (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 906; C. 1921. I. 442), sondern 1,4770. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 240. 20/4.) RICHTER.

Philippe Dumesnil, *Über den sauren Diäthylmalonsäureäthylester*. Diäthylmalonsäureäthylester wird durch mehrstdg. Kochen mit 50%ig. wss. NaOH kaum angegriffen. Beim Kochen einer alkoh. Lsg., die 1 Mol. Ester und 2,5 Mol. NaOH im Liter enthält, entsteht neben Diäthylmalonsäure saurer Diäthylmalonsäureäthyl-

ester, der sich durch Dest. im Hochvakuum reinigen läßt. Farblose, fast geruchlose Krystalle. F. 19°; Kp., 115—120°. Unl. in k. W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind l. in W., neutral gegen Lackmus u. Phenolphthalein. Die Säure zers. sich unter gewöhnlichem Druck von 140° an, rasch bei 175° unter B. von Diäthylester. Die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Diäthylesters zum Monoäthylester ist in 75°/o ig. A. bei 15° $4,235 \times 10^{-4}$, in 50°/o ig. A. bei 85° 1380×10^{-4} . Die Konstante des Monoäthylesters in 50°/o ig. A. bei 85° ist 122×10^{-4} . Die Verseifung des Diäthylesters vollzieht sich daher in zwei dimolekularen Rkk. mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1043—46. 25/4.*)

RICHTER.

Theodor Curtius und Wilhelm Sieber, *Umwandlung von Malonsäure in Glykokoll und von Methylmalonsäure in α -Alanin*. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf das Esterkaliumsalz der Malonsäure und Methylmalonsäure entstehen quantitativ die entsprechenden Hydrazidkaliumsalze $\text{KOO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Diese geben mit Benzaldehyd beim Ansäuern die Benzalverb. der freien Hydrazidsäuren. Die Hydrazidkaliumsalze der Malonsäuren lassen sich unmittelbar diazotieren; die entstehenden recht beständigen Azidsäuren, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, lassen sich gut isolieren. Zur Darst. der entsprechenden Aminosäuren ist dies aber nicht nötig, da die Umlagerung und Hydrolyse beim Stehen von selbst eintritt unter B. von gleichen Teilen Stickstoff und CO_2 . Am besten isoliert man die Aminosäuren durch Behandeln mit alkoh. HCl als salzsaure Ester. Beim Verkochen der Malonazidsäure mit A. konnte das normale Urethan, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, nicht rein erhalten werden, wahrscheinlich lag ein Gemisch von diesem mit Harstoffdiessigester, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ vor, isoliert wurde nur Glykokoll. Beim Stehen der mit Ä ausgeschüttelten feuchten Azidsäure im Exsiccator entstand ein krystalliner Rückstand, der sich schon in k. W. mit saurer Rk. unter B. von CO_2 größtenteils löste, er färbte sich gegen 200° dunkel und war bei 260° noch nicht geschmolzen. Da der Rückstand mit alkoh. HCl salzsauren Glycinester gab, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß in ihm die freie Carbaminsäure des Glykokolls, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$, oder wahrscheinlich deren Anhydrid, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CO} - \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} - \text{CO} \end{matrix}$ vorliegt. — *K-Salz der Malonhydrazidsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{K}$, beim Erwärmen von äthylmalonsaurem K mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade bis zur raschen Lsg., erstarrt über H_2SO_4 zu einer krystallinen Masse, die mit A. und Ä. gewaschen wird. Ausbeute 93,1%. An der Luft zerfließlich, unl. in A. und Ä., zeigt ganz schwache alkal. Rk. F. 174°. *Benzalmalonhydrazidsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, beim Schütteln einer mit HCl versetzten Lsg. des K-Salzes mit Benzaldehyd. Aus W. dünne Nadeln, F. 162° und Gasentw. In W. l. mit saurer Rk. *Methylmalonhydrazidsaures K*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{K}$, als äthylisobornsteinsaurem K, wie oben; farbloses, krystallines Pulver F. 120—122°. *Benzalmethylmalonhydrazidsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, dünne Nadeln aus h. W., F. 148°. *Malonazidsäure*, beim Zufießen berechneter Mengen HCl zu einer konz. gekühlten Lsg. von malonhydrazidsaurem K und NaNO_2 in W., die mit Ä. überschichtet wurde. Schwache Gasentw. u. Geruch nach N_3H , man schüttelt 2 mal mit Ä. aus, wäscht mit wenig W. und trocknet. Rückstand farbloses Öl, mit W., A., Ä., mischbar, enthält noch freie Malonsäure, entwickelt langsam CO_2 und N_2 , gibt mit AgNO_3 nur schwache Trübung von Silberazid, die beim Erwärmen zunimmt, ebenso beim Stehen; durch Feuchtigkeit erfolgt also auch Verseifung neben Umlagerung. Zur Darst. von salzsaurem Glycinester werden die beim Diazotieren der aus malonhydrazidsaurem K erhaltenen Lsgg. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit alkoh. HCl ausgezogen und dann noch $\frac{1}{2}$ Std. mit alkoh. HCl digeriert. Ausbeute 40—44%. In der Mutterlauge Malonester. Aus den beim Dia-

zotieren und Verkochen bestimmten Mengen von N_2 und CO_2 ergibt sich, daß ca. 77% des angewandten K-Salzes in Aminosäure umgewandelt sein müssen; die geringere Ausbeute beruht auf Verlusten durch Löslichkeit. *Methylmalonazidsäure*, beim Diazotieren von methylmalonhydrazidsaurem K, farbloses, stark saures Öl; in W. und A. l., mit $AgNO_3$ keine Fällung, auch kaum beim Erwärmen; zers. sich langsam unter B. von N_2 und CO_2 , erstarrt im Exsiccator nach 1 Tag zu halbester, halb öliger Masse, die mit $CH_3OH \cdot HCl$ reines α -Alaninmethylsterchlorhydrat liefert. Zur Darst. des Aminosäureesters aus dem K-Salz verfährt man, wie oben. Beim Arbeiten mit A.-HCl gewinnt man das Alaninäthylesterchlorhydrat als schwach bräunlich gefärbtes Öl, das erst nach einigen Tagen erstarrt, während das Methylsterchlorhydrat beim Ausziehen mit $CH_3OH \cdot HCl$ schnell vollständig erstarrt. — Aus der von EMIL FISCHER und FRITZ BRAUNS, ausgehend vom Isopropylcyanessigester hergestellten Isopropylmalonamidsäure, $C_3H_7CH(COOH)CO \cdot NH_2$, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3181; C. 1914. II. 981), kann man durch Einw. von Hydrazinhydrat die Isopropylmalonhydrazidsäure, $C_3H_7CH(COOH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, herstellen und diese in die betreffende Aminosäure überführen. Das Verf. soll zur Verallgemeinerung der Methode zur Darst. beliebiger Aminosäuren dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1430—37. 9/7. [1/4.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Hans Murschhauser, *Drehungserscheinungen von Dextrose in Lösungen von tertiärem Natriumphosphat. Die Mutarotation als analytische Methode.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 116. 171; C. 1921. III. 213.) Na_3PO_4 beschleunigt ebenso wie Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 den Mutarationsrückgang wss. Dextroselsgg., mit steigendem Salzgehalt in wachsendem Maße. Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstante mit Zunahme der Konz. des Salzes ist viel stärker als bei Na_2HPO_4 . Da dieser Anstieg als Folge der Wrkg. von OH-Ionen zu betrachten ist, so gestaltet sich die Verfolgung der Mutarotation zu einer analytischen Methode, die nicht nur OH- und H-Ionen einer Lsg. bestimmen, sondern auch verschiedene Stoffe, z. B. Na_2HPO_4 u. Na_3PO_4 , unterscheiden u. die Präparate auf ihre Reinheit beurteilen läßt. (Biochem. Ztschr. 117. 215—26. 10/6. [25/2.] Düsseldorf, Akad. Kinderklin.) SPIEGEL.

E. P. Clark, *Darstellung von Galaktose.* Lsg. von 1500 g Lactose in 3750 ccm h. W., das 75 g konz. H_2SO_4 enthält, wird 2 Stdn. in gelindem Sd. erhalten, h. mit dünnem Brei von $BaCO_3$ neutralisiert (Kongopapier), nach Stehen über Nacht durch eine dünne Schicht aktiver Kohle abgesaugt, unter vermindertem Druck bis zum Gewicht von 1650 g (Brechungsindex 1,5120—1,5125) konz., bei 60—70° mit 250 ccm A. unter starkem Schütteln gemischt, in einen Becher gebracht u. portionsweise unter Erwärmen mit 500 ccm Methylalkohol nachgewaschen, das ganze, gut gemischt, nach Impfung mit reinen Galaktosekrystallen der Krystallisation überlassen. Die in ca. 4 Tagen abgeschiedene Rohgalaktose (ca. 27% der benutzten Lactose) wird zu 25% in W. gel., mit einigen ccm Eg. versetzt, unter vermindertem Druck auf ca. 75% konz. und bei 60—70° mit A. versetzt, wobei die M. fast unmittelbar erstarrt. Ausbeute 82—83% des Rohzuckers. (Journ. Biol. Chem. 47. 1—2. Juni. [11/4.] Washington, U. S. Bureau of Standards.) SPIEGEL.

Albert Ranc und **René Wurmser**, *Notizen über reine und angewandte Photochemie. VIII. Wirkung der ultravioletten Strahlen auf Kohlenhydrate.* (Vgl. Ind. chimique 7. 109; C. 1920. III. 225.) *Lävulose* zersetzt sich unter Wrkg. ultravioletter Strahlen unter B. von Formaldehyd, CO, CO_2 , CH_3OH , und anderen Säuren und Aldehyden. Die Hydrolyse der *Saccharose* erscheint als eine direkte Einw. des Lichtes auf deren Moleküle, die ebenso gut im Vakuum wie bei Ggw. von Luft eintritt u. ebenso gut in saurer wie in neutraler Lsg. Von speziellen Kohlenhydraten werden noch bzgl. der Einw. ultravioletten Lichtes besprochen: *Glycerin*, *Mannit*, *Glucose*, *Lactose*, *Amygdalin*, *Stärke*, *Cellulose*. (Ind. chimique 7. 429—31. Dezember 1920.) BYK.

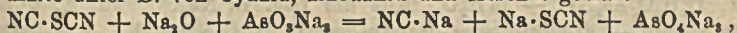
E. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellungsvorgänge. I. Mitt. Quellung der Acetylcellulose* [nach Vers. von Otto Eberstadt]. Während Acetylcellulose in reinem W. oder absol. A. fast garnicht quillt, tut sie es in Gemischen von W. mit A oder mit anderen organischen Fl. sehr stark. Jeweils entspricht einem bestimmten Gemisch ein Optimum der Quellung. Während sie nach schwacher Quellung in w. 0,05% iger Methylenblaulsg. das Maximum der Färbung erst in mehreren Monaten erreicht, nimmt sie nach stärkster Quellung das Maximum schon nach wenigen Minuten an. Analog verhält sie sich bei der Verseifung durch wss. Alkalien. (Kolloidchem. Beihefte 13. 193—212. 15/4. [11/1.] Heidelberg, Frankfurt a. M.) LIES.

A.-Ch. Vournazos, *Die Wismuthbromcyanide; neue Komplexverbindungen*. Durch Einw. von Cyaniden auf Wismuthbromid, BiBr_3 , hat Vf. neue Komplexverb. dargestellt, welche sich von einer dreibasischen Säure $\text{H}_3\text{BiBr}_3(\text{CN})_3$ mit dem Anion $[\text{Bi}(\text{BrCy})_3]$ ableiten. Nach ihrem osmotischen Druck ist die Molekülgröße das Vierfache dieser Formel. Die Verb. spalten sich bei Berührung mit W. mehr oder weniger schnell u. können daher nur in wasserfreien organischen Lösungsmitteln dargestellt werden, von denen sich Xylol als zweckmäßigstes und gleichzeitig positiv katalytisch wirkend erwiesen hat. Die Verb. geben keine Wismutrkk. Die Darst. dieser Verb. in wasserfreiem Lösungsmittel, wo keine Dissoziation möglich ist, beweist die Unhaltbarkeit der Theorie von WERNER, nach der die molekulare Affinität von sekundären Valenzen ausgeht, die durch die von den Elektronen hervorgebrachten Kraftlinien erzeugt werden sollen, da in den undissoziierten Molekülen keine freien Elektronen vorhanden sind. Vf. erklärt die B. der Komplexverb. durch *latente Valenzen* der Metalle, deren das dreiwertige Bi 6 besitzt, so daß es drei Moleküle eines Cyanids eines einwertigen Metalles binden kann. — *Wismuthbromid* wird dargestellt durch Einw. von Br-Dämpfen auf schwammiges arsenfreien Bi. Es bildet schwefelgelbe, bei gewöhnlicher Temp. sehr wenig in Xylol l. Prismen, l. auf dem Wasserbad in der 20fachen Menge ihres Gewichts Xylol. — *Kaliumwismuthbromcyanid*, $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{BrCy})_3]$. Darst. durch 15—20std. Erhitzen der Komponenten in Xylol auf dem Wasserbade. Zers. sich durch k. W. L. in verd. HCl; die Lsg. zers. sich schnell. Zerfällt beim Erhitzen unter Luftabschluß in KBr u. metallisches Bi. — *Silberwismuthbromcyanid*, $\text{Ag}_3[\text{Bi}(\text{BrCy})_3]$, orangefelber amorpher Körper, unl. und unveränderlich in W. und A. Wird durch NH_3 und HCN zers., durch das Sonnenlicht unter Graufärbung reduziert. — *Cuprowismuthbromcyanid*, $\text{Cu}_3[\text{Bi}(\text{BrCy})_3]$. Grünlichgraues Pulver. Unl. in Xylol, k. W. u. Weinsäure. Beim Kochen mit W. zers. es sich in Cu_2Br_2 , $\text{BiO}(\text{OH})$ u. HCN. — *Quecksilberwismuthbromcyanid*, $2\text{BiBr}_3 \cdot (3\text{HgCy}_2)$. — Durch das Zeichen (bezeichnet Vf. die komplexe Bindung. — Lange, weiße, prismatische Nadeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 535—37. [28/2*.] BISTER.

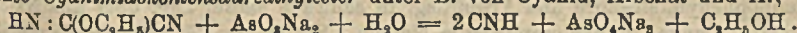
R. Fosse und G. Laude, *Synthesen von Cyansäure und Harnstoff durch Oxydation von Ketonen, Säuren und Aminen in Gegenwart von Ammoniak*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 684; C. 1921. III 300.) Folgende Verb. lieferten bei der Oxydation Cyansäure: *Aceton, Acetophenon, Cyclohexanon, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Zimtsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, Methylenamin, Dimethylamin, Äthylamin, Anilin und m-Phenylendiamin*. Anwesenheit von Cu begünstigt in einzelnen Fällen die Rk. Zahlenangaben vgl. im Original. Die Möglichkeit, daß die Cyansäure durch Einw. des entstehenden Alkalis auf Harnstoff gebildet sein könnte, wird dadurch ausgeschlossen, daß die Oxydationsfl. Harnstoff auch nicht in Spuren enthalten, und daß auch bei der Oxydation mit $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ oder mit $\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Cyansäure entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1240—42. 17/5.*) RICHTER.

A. Gutmann, *Einwirkung von tert. Natriumarsenit auf Schwefelcyanverbin-*

dungen. *Rhodanäthyl* verhält sich gegen tert. Na-Arsenit ähnlich wie Diäthylsulfid, das damit Äthylmercaptan liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1475; C. 1913. II. 27.) Die Rk. erfolgt unter B. von Äthylmercaptan, Natriumarsenat und NaCN gemäß: $\text{NC}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = \text{NCNa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{As}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, bei $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von As_2O_3 in 15% ig. NaOH mit Rhodanäthyl; daneben entstehen kleine Mengen NH_3 , wahrscheinlich durch Hydrolyse von nascierendem Cyanid, bezw. Cyanat. Mit *Kaliumsulfid* tritt Rk. ein unter B. von Äthylmercaptan und Rhodanat gemäß: $\text{NC}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{KSH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{K} + \text{NC}\cdot\text{SK}$. Beim Kochen einer Isorhodanverb. von *Allylsenföhl* mit Na-Arsenit unter Rückfluß oder in der Druckflasche im Wasserbad entsteht kein Arsenat, sondern nur Sulfarsenit unter B. eines braunen flockigen Nd., Geruch nach NH_3 und Anisöl. Der Schwefel der Isorhodanverb. wirkt hier also substituierend, wie H_2S . Die auffällige oxydierende Wrkg. der normalen Rhodanalkyle auf tert. Na-Arsenit im Gegensatz zu den Senfölen ist mit der Annahme einer reaktiven Atomgruppe in den normalen Rhodanverb. zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 821; C. 1912. I. 1617.) *Cyanamid* liefert mit tert. Na-Arsenit nicht Cyanid und Arsenat, wie nach dem Verh. der Cyanhalogene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3623; C. 1901. I. 1737) anzunehmen war. Auch *Dicyanamid* wirkt nicht oxydierend auf Na-Arsenat ein. Sie enthalten demnach keine reaktive Atomgruppe. Dagegen reagiert *Schwefelcyan* damit bereits in der Kälte unter B. von Cyanid, Rhodanid und Arsenat gemäß.



ebenso *Cyanimidokohlensäureäthylester* unter B. von Cyanid, Arsenat und A.;



Die oxydierende Eigenschaft der beiden Verb. ist mit der B. einer Zwischenphase, des reaktiven n. Cyanisocyan, $\text{C}:\text{N}\cdot\text{C}:\text{N}$ (J. U. NEF, LIEBIGS Ann. 287. 286; C. 95. II. 637) zu erklären, im Gegensatz vom gew. inaktiven Dicyan, $\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}$. Cyanimidokohlensäureester ist als n. Cyansäureäthylester aufzufassen, dem $\text{HN}:\text{C}:$ angelagert ist, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{N}:\text{C}:(\text{N}:\text{C})\text{H}$. Wäre der Ester ein Kohlensäurederiv., so hätte außer Cyanid und A. noch NH_3 entstehen müssen, aber kein Na-Arsenat sich bilden können. Es wird empfohlen, die Rkk. mit tert. Na-Arsenit in ähnlichen Fällen, z. B. bei Tri- und Tetraulfiden von Carbonsäuren zu prüfen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1410—14. 9/7. [17/3.] Weißenburg i. Bayern.) BENARY.

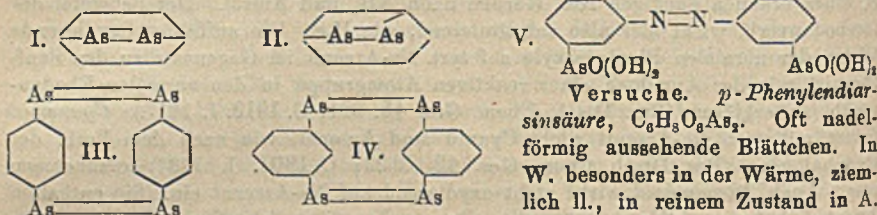
Charles Baskerville und P. W. Cohen, *Lösungsmittel für Phosgen*. Exakte Vers. ergaben, daß 1 Teil COCl_2 gel. wird von 3,6 CCl_4 , 1,7 Chlf., 1,2 Gasolin, 0 Paraffinöl, 2,8 russischem Mineralöl, 1 Bzl., 1,5 Toluol, 1,6 Eg., 1 Äthylacetat, 3,2 Chlorocosan. Auf CCl_4 , Mineralöl, Bzl., Äthylacetat und Chlorocosan war es ohne Einw. Mit Gasolin, Chlf., Toluol und Eg. reagiert es unter Wärmeentw. und Veränderung des Kp. des Lösungsmittels. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 333 bis 334. 1/4. 1921. [6/9.* 1920.] New York, College of the City.) GRIMME.

A. Mailhe, *Katalytische Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die bei der katalytischen Zers. von halogenierten KW-stoffen gemachten Beobachtungen und über die verschiedenen Wrkgg. der verschiedenen Katalysatoren und zeigt an Hand der bekannten Arbeiten über diesen Gegenstand, daß: 1. es möglich ist, Halogene durch H in den aromatischen KW-stoffen zu ersetzen. — 2. daß die Hydrogenisierung der Mono- und Polyhalogenide, mit Ausnahme der an 2 Atomen C doppelt halogenisierten, zu Äthylen-KW-stoffen und deren sekundären oder tertiären Halogenderiv., oder auch zu halogenisierten Äthylen KW-stoffen führt, und daß — 3. die direkte Zers. der halogenisierten Verb. mittels Metallchloriden als Katalysatoren ein Resultat liefert, das der Hydrogenisierung identisch ist. (Caoutchouc et Guttapercha 18. 10908—11. 15/6. Toulouse, Univ.) FONROBERT.

Homer Rogers, W. C. Holmes und W. L. Lindsay, *Der Schmelzpunkt von*

Diphenylamin. Die Angaben des Schrifttums über den F. von Diphenylamin = 54° stimmen nach exakten Vers. der Vf. nicht. Er liegt vielmehr bei 53°. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 314—16. 1/4. 1921. [20/12. 1920.] Wilmington, [Delaware], E. J. DU PONT de NEMOURS and Co.) GRIMME.

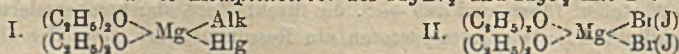
Hans Lieb, Aromatische Diarsinsäuren und deren Reduktionsprodukte. (I. Mitteilung.) Vf. stellt *p*- und *m*-Phenylendiarsinsäure aus den Aminophenylarsinsäuren über die Diazoniumverb. mit arseniger Säure dar. Beim Erhitzen mit $P(OH)_3$ entstehen daraus gelbe, sehr arsenreiche, wahrscheinlich O-freie Verbb., die in keinem Lösungsmittel l. sind. Eine Entscheidung zwischen den Formeln I. und II. oder III. und IV. war nicht möglich.



Versuche. *p*-Phenylendiarsinsäure, $C_6H_5O_8As_2$. Oft nadel- förmig aussehende Blättchen. In W. besonders in der Wärme, ziemlich ll., in reinem Zustand in A. swl., unl. in Ä., Aceton, Bzl. — *Na-Salz*, $C_6H_5O_8As_2Na_3 + 14H_2O$. Aus der Lsg. in Na_2CO_3 mit A. wohl ausgebildete Nadeln. — *Azobenzol-m,m'*-diarsinsäure, $C_{12}H_{11}O_6N_2As_2$ (V). Aus diazotierter *m*-Aminophenylarsinsäure und Arsenitlg. in schwach saurer Lsg. über das Na-Salz gereinigt. Lange, dunkelorange-gelbe Nadeln. Sie ist in W. äußerst wl. und hat keinen F. Beim Erhitzen zeigt sie um 240° schwache Gasentw. und färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkel. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. oder äußerst wl. — Das *Na-Salz* kristallisiert mit 11 Mol. H_2O . Es liegt das *Tri*- oder *Tetra*-natriumsalz vor. — *m*-Phenylendiarsinsäure, $C_6H_5O_8As_2$. Zu der neutralen oder kaum noch schwach sauren Diazoniumlsg. wird die alkal. Arsenitlg. in einem Guß zugegeben. Blättchen, ohne F., zers. sich bei hoher Temp. unter Verpuffen. ll. in W. und 96%ig. A., wl. in Essigester, kaum l. in Aceton und Ä. — *Na Salz*, $C_6H_5O_8As_2Na_3 + 10H_2O$. Aus wss. Lsg. auf Zusatz von A. in farblosen Krystallnadeln abgeschieden. — Die Red. der Arsinsäuren mit $P(OH)_3$ im Rohr bei 210 bis 220° (*p*-Verb.) und bei 220—235° (*m*-Verb.) ergab gelbe, amorphe Pulver, die sich bei hoher Temp., ohne zu schm., zers. und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unl. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1511—19. 9/7. [7/4.] Graz, Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) SONN.

O. Dimroth, Über die Mercurierung aromatischer Verbindungen. Vf. beweist, daß die von MANCHOT (LIEBIGS Ann. 421. 331; C. 1920. III. 131) beschriebenen „Anlagerungsverbb.“ nicht existieren, und daß keine Zwischenprodd. der Mercurierung nachzuweisen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1504—10. 9/7. [4/5.] Würzburg, Univ.) SONN.

Jakob Meisenheimer und Johannes Casper, Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. Vf. betrachten die organischen *Mg*-Verbb. als Komplexverbb. des Mg, in denen das Mg als Zentralatom mit der Koordinationszahl 4 auftritt (I.). — Die von ihnen aufgestellten Konstitutionsformeln geben eine Erklärung für das eigenartige Verh. des Mg gegen *Allylhalogenide*. Als Endprodd. erhält man die Komplexverbb. des *MgBr*, und *MgI*, mit 2 Mol. Ä. (II.);



der gesamte Allylrest befindet sich in Form von Diallyl in der äth. Lsg. — Die Krystalle $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ verlieren beim Erwärmen oder im Vakuum sehr rasch an Gewicht. Beim Lagern im Vakuum wird das erste Molekül Ä. fast voll-

ständig sehr rasch, das zweite langsam abgegeben. — Das MgJ_2 -Diätherat gibt seinen Ä. viel schwerer ab als das Bromid. — Bei der Einw. von *Allylbromid* auf äth. Lsgg. von *Methyl-, Äthyl- und Phenyl-MgBr* entsteht sofort, selbst in der Kältemischung, Mg-Halogenid und das entsprechende Äthylen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1655—65. 9/7. [10/5.] Greifswald, Univ.) SONN.

Hartwig Franzen und Irene Rosenberg, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 5. Mitteilung. *Über den Einfluß von Chlor und Brom auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat.* (4. Mitt. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 58; C. 1921. I. 286.) Die im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. f. prakt. Ch. [2] 97. 82; C. 1918. II. 951) gemachte Unters. ergab folgendes: 1. Durch den Eintritt von CH_3 und von Cl in die drei Kernstellungen des Benzylchlorids wird seine Umsetzungsfähigkeit mit $NaOC_2H_5$ gesteigert; m-ständiges Br steigert ebenfalls, während o-ständiges herabsetzt. — 2. Der Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Rk. ist beim CH_3 $o > p > m$, beim Cl $p > m > o$, beim Br $m > o$. — 3. Bei der Rk. des Benzylchlorids mit $NaOC_2H_5$, bei der Red. des *Phenylhydrazins* mit $SnCl_2$ und HCl und bei den *Pikraten* übt CH_3 einen ausschließlich reaktionssteigernden, bezw. farbvertiefenden Einfluß aus, während die beiden Halogene steigernd oder hindernd wirken können. — 4. Bei den drei Rkk. übt m-ständiges CH_3 immer einen kleineren Einfluß aus als o- und p-ständiges; dagegen kann m-ständiges Halogen stärker als o-ständiges beeinflussen. — 5. Die Unterschiede in dem Einfluß der beiden Halogene sind bei allen drei Rkk. gering. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 333—40. März 1921. [6/12. 1920.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Max Phillips, Phthalsäureanhydridderivate. Umfassende Zusammenstellung von Schriftumsangaben über die bekannteren Derivv. des Phthalsäureanhydrids mit Berücksichtigung von Xanthen-, Chinolin- und Anthrachinonfarbstoffen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 247—49. 1/3. 1921. [28/6. 1920.] Washington, [D. V.], Bureau of Chemistry.) GRIMME.

Arthur Linz, Phthalsäureanhydridderivate. Vervollständigung der Liste von PHILLIPS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 247; vorst. Ref.) (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 363. 1/4. [5/3.] New York, The Chemical Foundation, Inc.) GR.

S. Reich †, R. van Wijck und C. Waelle, Über die Additionsfähigkeit einiger Derivate des Styrols. (Vgl. REICH, ARAUS, POTOK, TEMPEL, Helv. chim. Acta 3. 793; C. 1921. I. 531.) Vf. messen die Menge Br, welche Derivv. des Styrols — 1. solche mit elektropositiven Alkylgruppen an der endständigen CH_2 -Gruppe, 2. solche mit elektronegativen Substituenten — in derselben Zeit aufnehmen, und stellen so durch Vergleich bei den Derivv. der ersten Gruppe den Einfluß der M. des Substituenten, bei denen der zweiten Gruppe den Einfluß seiner chemischen Natur fest. Von den 9 folgenden KW-stoffen der 1. Gruppe haben Vf. die letzten 5 als neue Verb. dargestellt: *Methylstyrol, Äthylstyrol, Dimethylstyrol, Isopropylstyrol, Isobutylstyrol, Methyl-n-butylstyrol, n-Hexylstyrol, Cyclohexylstyrol, Benzyliden-cyclohexan.*

Bei der Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd entsteht das *Phenylisoamylcarbinol* als farblose Fl. vom Kp_3 132°, das bei der Sättigung mit HCl in der Kälte u. darauffolgendem Erhitzen mit Pyridin in *Isobutylstyrol*, $C_{13}H_{18}$, übergeht. Bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{11} 107—109°. — *Methylbutylstyrol.* 2-Chlorhexan gibt, in äth. Lag. mit Mg behandelt und mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhitzt, *Phenylisohexylcarbinol*, $C_{13}H_{20}O$, Fl. vom Kp_{13} 144—145°, D_{17} 0,9574, $n_D = 1,50310$, das, mit der 3-fachen Menge H_2SO_4 erhitzt, in *Methylbutylstyrol*, $C_{13}H_{18}$, übergeht. Bewegliche Fl. vom Kp_{13} 114—116°, D_{17} 0,8974, $n_D = 1,51505$. — *Hexylstyrol.* Bei der Einw. des Reaktionsprod. von Mg mit 1-Chlorhexan auf Phenylacetaldehyd entsteht *Benzylhexylcarbinol*, $C_{14}H_{22}O$,

ölige, farblose Fl. von schwachem, angenehmen Geruch, Kp_{13} 163—165°, D_{17} 0,9348, $n_D = 1,50151$. Mit H_2SO_4 wandelt es sich um in *Hexylstyrol*, $C_{14}H_{20}$, vom Kp_{11} 136—138°, D_{17} 0,9063, $n_D = 1,50728$. — *Cyclohexylstyrol*. Phenylacetaldehyd gibt mit dem Reaktionsprodukt des Mg mit Chlorcyclohexan *Benzylcyclohexylcarbinol*, $C_{14}H_{20}O$. Krystallinischer Körper vom F. 60°, Kp_{12} 175—177°. Unl. in W., ll. in A. u. Ä. Mit H_2SO_4 erhitzt, gibt es *Hexylstyrol*, $C_{14}H_{20}$. Farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{14} 145—147°, D_{17} 0,9595, $n_D = 1,53701$. Mit $KMnO_4$ wird es oxydiert zu Benzoesäure und Hexahydrobenzoesäure. — *Benzylidencyclohexan*, $C_6H_5-CH=C\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle CH_2$. Das von SABATIER beschriebene (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 345; C. 1904. II. 704) Phenylcyclohexylcarbinol gibt mit H_2SO_4 *Benzylidencyclohexan*. Farbl. Fl., die nach Anis riecht; Kp_{11} 122—123°, D_{17} 0,9640, $n_D = 1,53950$.

Zur Best. der Menge Br, die von den Derivv. des Styrols in einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, löst man in einer Stöpselflasche 0,15—0,2 g des Körpers in 10 ccm CS_2 , fügt die theoretische Menge Br, gel. in 10 ccm CS_2 , zu, schüttelt und läßt im Dunkeln stehen. Nach 1, bezw. 13 Minuten versetzt man mit einer Lsg. von 2 g KJ in 10 ccm W., bestimmt durch Titration die ausgeschiedene Menge J und berechnet daraus die Menge Br, die der Körper aufgenommen hat. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen die Gewichtsprozente der theoretischen Menge Br, die aufgenommen worden wäre, wenn die Rk. vollständig verlaufen wäre.

$C_6H_5-CH=C\left\langle\begin{array}{l} A \\ B \end{array}\right\rangle$	A	B	1 Min.	13 Min.
1. Methylstyrol	H	CH_3	92,8	94,1
2. Äthylstyrol	H	C_2H_5	83	83,6
3. Dimethylstyrol	CH_3	CH_3	95	95,5
4. Isopropylstyrol	H	$CH(CH_3)_2$	74,5	75,2
5. Isobutylstyrol	H	$CH_2-CH(CH_3)_2$	70,7	94,2
6. Methylbutylstyrol	CH_3	C_4H_9	90	95
7. Hexylstyrol	H	C_6H_{13}	80,4	—
8. Cyclohexylstyrol	H	C_6H_{11}	93,3	100
9. Benzylidencyclohexan	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-CH_2-CH_2-$	95,8	100

Die Additionsfähigkeit des Styrols für Br wird erhöht durch den Eintritt von Alkylgruppen in die CH_2 -Gruppe, stärker durch eine doppelte Substitution als durch eine einfache (vgl. 1 und 3, 5 und 6, 8 und 9); je länger die Kette des Substituenten, desto geringer wird die Aufnahmefähigkeit (1, 2 und 7, 3 und 6); offene u. verzweigte Ketten scheinen in ihrer Wrkg. gleich zu sein; die cyclische Struktur der Kette erhöht die Additionsfähigkeit (7 und 8, 6 und 9):

$C_6H_5-CH=C\left\langle\begin{array}{l} A \\ B \end{array}\right\rangle$	A	B	13 Min.	72 Stdn.
1. Stilben	H	C_6H_5	68,9	—
2. o-Methoxystilben	H	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	78	—
3. p-Methoxystilben	H	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	76,3	—
4. Chlorstyrol	H	Cl	64,2	—
5. Bromstyrol	H	Br	66,9	—
6. Zimtsäurenitril	H	CN	4,9	—
7. Zimtsäure	H	COOH	38,9	—
8. Zimtsäuremethylester	H	$COO \cdot CH_3$	60,3	—
9. Zimtsäurephenylester	H	$COO \cdot C_6H_5$	52,7	—
10. Bromzimtsäure	Br	COOH	0	0,8
11. Phenylzimtsäure	C_6H_5	COOH	0	10,7
12. Phenylzimtsäuremethylester	C_6H_5	$COO \cdot CH_3$	0	18,4
13. Phenylzimtsäurephenylester	C_6H_5	$COO \cdot C_6H_5$	0	12,1

Die Zahlen dieser 2. Gruppe zeigen, daß der Ersatz eines aliphatischen Radikals durch die Phenylgruppe beträchtlich die Additionsfähigkeit herabsetzt (vgl. Stilben und die KW-stoffe der ersten Gruppe, ebenso 8 und 9, 7 und 11, 12 und 13 der 2. Gruppe). Der Ersatz eines H der Phenylgruppe durch Methoxyl erhöht die Additionsfähigkeit. Der Eintritt eines Halogens schwächt die Additionsfähigkeit, aber weniger als das Radikal CN (4, 5 und 6). Die Carboxylgruppe hat einen besonders schwächenden Einfluß und nähert sich dem des Radikals CN (5 und 10, 1 und 11). Die Ester sind aufnahmefähiger als die freien Säuren (7, 8 u. 9; 11, 12 u. 13). Durch Ersatz der beiden H Atome der Methylengruppe des Styrols durch die Substituenten Br, C₆H₅ und COOH wird die Aufnahmefähigkeit für Br am stärksten herabgesetzt (10, 11, 12 u. 13). (Helv. chim. Acta 4. 242—49. 15/3. [4/2.] Genf, Univ.)

WEGE.

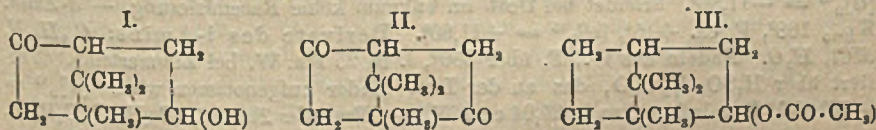
G. Vavon und J. Detrie, *Über die Umwandlung des Phenols in Cyclohexanol*. Bei der Hydrierung des Phenols mit Pt und H₂ erhält man etwa $\frac{2}{3}$ des angewandten Phenols an Cyclohexanol. Temp., Lösungsmittel, Qualität und Menge des Katalysators haben nur geringen Einfluß auf die Ausbeute. Die erhebliche Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Blockierung des Phenolhydroxyls stark vermindert; so sind zur Fixierung von 1 l H₂ durch 10 g Substanz in 50 ccm Essigester in Ggw. von 1 g Pt erforderlich: bei Phenol 15, Anisol 36, Phenetol 86, Phenylbutyläther 700, Phenylacetat 55, Benzol 33, Toluol 61 Minuten. Während der Hydrierung des Phenols läßt sich Cyclohexanon als Dipiperonylidencyclohexanon nachweisen; seine Menge erreichte bei 40 g Phenol in 200 ccm Essigsäure mit 17 g Pt ein Maximum mit 14 g = 35%. Da Cyclohexanon rascher als Phenol hydriert wird, stammt die Hauptmenge des Cyclohexanols nicht von Phenol, sondern von Cyclohexanon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1231—33. 17/5.)*

RICHTER.

J. Schindlmeiser, *Die Reaktion Reychler. Zur Darstellung des künstlichen Camphers*. Es sind die angestellten Verss. zur Herst. haloidfreier KW-stoffe aus Pinenmonochlorhydrat mittels Kaliumphenolat beschrieben. Zur Herst. von künstlichem Campher eignet sich sibirisches Fichtennadelöl; das aus demselben erhaltene Bornylactat wird über Borneol elektrolytisch zu Campher oxydiert. (Arch. of Pharmacol. og Chemi 1921. Heft 1. 3 Seiten. Reval; Sep. v. Vf.)

STEINHORST.

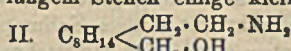
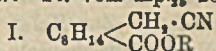
J. Brecht und Aug. Goeb, *Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schröterschen Oxycamphers*. Bei der Einw. von CrO₃ in Eg. auf das bei der Red. von Campher entstehende Gemenge von Bornylacetat und Isobornylacetat erhielt SCHRÖTTER (Monatshefte f. Chemie 2. 224) eine Verb. C₁₂H₁₈O₃, die bei der Verseifung einen Oxycampher, C₁₀H₁₆O₃, ergab. Vf. konnten die Konst. dieses Oxycamphers als der Formel I. entsprechend aufklären. Die Angabe, daß dieser Oxycampher bei der Oxydation Camphansäure liefert, ist irrtümlich. Da das bei vorsichtiger Oxydation des Oxycamphers entstehende Diketon opt.-akt. ist, muß die Stellung der Ketogruppe der Formel II. entsprechen. Es ergab sich, daß der Acetyloxycampher nur bei der Oxydation von Bornylacetat, nicht aber von Isobornylacetat entsteht. Der Oxycampher selbst ist ein Gemisch zweier Stereoisomeren, einer Exo- und einer Endoform; die dem Borneol entsprechende Exoform läßt sich leicht isolieren. Ohne Erfolg waren die Verss., aus dem Oxycampher durch H₂O-Abspaltung zu einem Ketocampher zu gelangen, die OH-Gruppe des Oxycamphers durch Halogen zu ersetzen u. den Acetyloxycampher durch Oxydation zu einer zweibasischen Oxyssäure aufzuspalten.



Experimentelles. *Bornylacetat* (III.), Kp.₁₀ 99—100°. Liefert bei der Oxydation *Acetyloxycampher*, C₁₃H₁₈O₂ (analog I.), Kp.₁₀ 134—136°. Krystalle aus A., F. 76—77°, [α]_D¹³ = +87,44° (2,0 g in 10,0 g A. von D. 0,8103). — *Semicarbazon*, C₁₃H₂₁O₂N₃. Nadeln aus A., F. 248° unter geringer Zers. — *Oxycampher*, C₁₀H₁₆O₂ (I),

IV.
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH)-CH-CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C(CH}_3)_2 \qquad | \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \text{---C(CH}_3)_2 \text{---CH(OH)} \end{array}$$
 aus der Acetylverb. beim Kochen mit K₂CO₃. Lsg. Krystalle aus W., F. schwankend 238 bis 246°, [α]_D^{14,5} = +71,26° (0,3273 g in 5,0 g A. von D. 0,8103). — *Phenylurethan*, krystallisiert schlecht. F. ca. 110°. — *Semicarbazon*, C₁₁H₁₉O₂N₃, Nadeln aus verd. A., F. 222 bis 224° unter Zers. Liefert mit NaOC₂H₅ bei 200° Borneol von fast derselben Drehung wie das als Ausgangsmaterial verwendete. — *p-Diketocamphan*, C₁₀H₁₄O₂ (II). Aus dem Oxycampher mit wss. CrO₃. Krystalle aus W., F. 206,5—207°, [α]_D^{14,5} = +103,42° (0,1945 g in 5,0 g A. vom D. 0,8103). — *Disemicarbazon*, C₁₃H₂₀O₂N₆. Nadeln, F. über 262°. Liefert mit NaOC₂H₅ bei 200° *Camphan*. — *p-Diooxycamphan*, C₁₀H₁₆O₂ (IV.). Aus dem Oxycampher mit A. und Na. Wird über das Diacetat gereinigt. Krystalle, F. 233—234°. — *Diacetat*, C₁₄H₂₂O₄. Dickes Öl, Kp.₁₅ 151,5°. — *Exo-Oxycampher*. Aus obigem Oxycampher mit ZnCl₂ in sd. Bzl. Krystalle aus Bzl., F. 237,5—238°. — *Oxycampherschwefligsäureester*, C₂₀H₃₀O₆S. Aus Oxycampher u. Thionylchlorid in Ä. Krystalle aus A., F. 187°. — *Semicarbazon* des Schwefligsäureesters. F. ca. 200°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 273—92. März 1921. [4/12. 1920.] Aachen, Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

L. Palfray, *Über die Kresylester der Cyancampholsäure und ihre Reduktionsprodukte*. Zur Darst. der Ester wurde Cyancampher mit einem geringen Überschuß von Natriumkresylat 24 Stdn. im Einschlußrohr von 200—220° erhitzt. — *Cyancampholsäure-o-kresylester* (I). Blättchen aus Ä. + Lg., F. 44—45°, Kp.₁₄ 242 bis 245°. Sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Cyancampholsäure-m-kresylester*. Fl. vom Kp.₂₅ 250°, die bei langem Stehen einige kleine Krystalle



vom F. 104—105° abschied. — *Cyancampholsäure-p-kresylester*. Ausbeute 70% der Theorie. Krystalle aus Bzl., F. 119°, Kp.₂₀ 248—250°. Ll. in Bzl., swl. in A. und Ä. [α]_D²¹ = +170° 32' (1/2 Grammmolekül in 1 l Bzl.). Bei der Red. des o- und p-Deriv. mit Na u. A. wurde in 45%ig. Ausbeute α-Aminohomocampholalkohol (II.) erhalten. Krystalle von campherartigem Aussehen. F. 76—77°; Kp.₁₆ 172°; [α]_D²¹ = +68° 43' (9,46 g in 1 l Bzl.). Wl. in k. Bzl. Hydrochlorid, Sulfat und Chloroplatinat bilden mkr. Nadeln. Das beim Liegen der Base an der Luft entstehende Carbonat ist nur in trockenem Zustande haltbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 980—82. 18/4.)*

RICHTER.

Ragnar Söderquist, *Über optisch-aktive l-Amino-1,2-diphenyläthan. rac. l-Amino-1,2-diphenyläthan*, C₆H₅·CH₂·CH(NH₂)·C₆H₅. Aus Desoxybenzoinoxim in 90%ig. A. mit Na-Amalgam bei 80°. Kp.₁₁ 165°. Kp.₂₅ 181°. Kp.₇₅ 222°. Kp.₇₆₀ 310 bis 311°. — *rac. Acetylverb.* Krystalle aus verd. A., F. 137,5—138,5° (korr.), ll. in A., zwl. in W. Zur Spaltung des Amins in die opt.-akt. Komponenten stellt man durch Umkrystallisieren des neutralen weinsäuren Salzes aus W. das reine l-Aminsalz (F. 220—221°) dar, setzt aus den Mutterlaugen die Base wieder in Freiheit und führt in das äpfelsäure Salz über, das beim Umkrystallisieren reines d-Aminsalz (F. 199,5—200°) ergibt. — *l-Amin*. Kp.₉ 159°. Kp.₂₀ 178°. F. ca. +15°. D.₁₅ 1,039. [α]_D¹⁵ = −11,80°. Erleidet bei Dest. im Vakuum keine Racemisierung. — *d-Amin*. Kp.₁₅ 168°. F. ca. +15°, [α]_D¹⁵ = +11,80°. Derivate des l-Amins: C₁₄H₁₅N, HCl, H₂O. Nadeln aus W., F. über 250°, l. in 25 Tln. W. bei Zimmertemp. Verliert über H₂SO₄ 1/3 H₂O, das an der Luft wieder aufgenommen wird. [α]_D¹⁵ = −70° (0,1761 g lufttrocken in 25,04 cem W.). — *Neutrales Tartrat*, (C₁₄H₁₅N)₂C₄H₆O₆.

Mkr. Nadeln, l. in 25 Tln. sd. W., bei 20° 9,21 g pro Liter. $[\alpha]_D^{20} = -43^\circ$ (gesättigte wss. Lsg.), F. 220—221° (unkorr.); das saure Tartrat konnte nicht rein erhalten werden. — *Neutrales Malat*, $(C_{14}H_{15}N)_2C_4H_8O_6, H_2O$. Mkr. Nadeln aus W. Löslichkeit in W. von 20° 25,0 g pro Liter, $[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$ (gesättigte wss. Lsg.). Verliert über H_2SO_4 $\frac{1}{3} H_2O$, das an der Luft wieder aufgenommen wird, F. 171° (unkorr.). — *Saures Malat*, $C_{14}H_{15}N, C_4H_8O_6, \frac{1}{3} H_2O$. Mkr. Prismen aus W. Löslichkeit in W. von 20° 51,3 g pro Liter, $[\alpha]_D^{20} = -56^\circ$, F. 139—140° (korr.). — *Carbamid*, $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Mit Kaliumcyanat. Nadeln aus verd. A., F. 109—110° (korr.), $[\alpha]_D^{15} = -21^\circ$ (absol. A. 0,1103 g zu 25,04 cem). — *Derivv. des d-Amins*: $(C_{14}H_{15}N)_2H_2SO_4, \frac{1}{2} H_2O$. Nadeln aus W., l. in 4 Tln. sd. W., in 25 Tln. W. von Zimmertemp., F. 231° (unkorr.), $[\alpha]_D^{15} = +65^\circ$ (0,1274 g zu 25,04 cem in W.). Verliert über H_2SO_4 1 H_2O , das an der Luft wieder aufgenommen wird. — *Neutrales Tartrat*, $(C_{14}H_{15}N)_2C_4H_8O_6, 2H_2O$. Nadeln, ll. in sd. W. Löslichkeit in W. von 20° 21,5 g pro Liter. $[\alpha]_D^{20} = +68^\circ$ (gesättigte Lsg. in W.), F. 201,5—202° (unkorr.). Verliert über H_2SO_4 $1\frac{1}{2} H_2O$. — *Saures Tartrat*, $C_{14}H_{15}N, C_4H_8O_6, \frac{1}{3} H_2O$. Nadeln aus W. Löslichkeit in W. von 20° 44,1 g pro Liter. $[\alpha]_D^{20} = +56^\circ$ (gesättigte Lsg. in W.), F. 159—160°. — *Neutrales Malat*, $(C_{14}H_{15}N)_2C_4H_8O_6$. Mkr. Prismen aus W., l. in 20 Tln. sd. W. Löslichkeit in W. von 20° 6,64 g pro Liter. $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ (gesättigte Lsg. in W.), F. 199,5—200° (unkorr.) unter Gasentw. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln aus A., F. 168,5° (unkorr.), sl. in h. A., $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ$ (0,1646 g zu 25,04 cem in absol. A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 293—307. März 1921. [Sept. 1919.] Lund, Lab. d. Univ.)

SPESER.

Arthur Abelmann, *Über die Einwirkung von Jodmethylmagnesium auf mercurisierte aromatische Ketone und auf Quecksilberchlorid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2931; C. 1914. II. 1396. Vgl. ferner GRIGNARD u. ABELMANN, Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 18; C. 1916. I. 928.) Bei Einw. von CH_3MgJ auf Acetophenonquecksilberchlorid ergeben sich Komplikationen, die Anlaß gaben, die Einw. jener Verb. auf $HgCl_2$ zu studieren. Sie lieferte *Quecksilberjodidmethyl*, CH_3HgJ (vgl. FRANKLAND, LIEBIGS Ann. 85. 361). Diese Verb. wurde auch bei der Rk. mit Acetophenonquecksilberchlorid erhalten und eignet sich nicht für die Best. nach dem neuen Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2935; C. 1914. II. 1396). Hierbei entstanden ferner Acetophenon u. in kleiner Menge eine krystallin. Verb. $C_{13}H_{22}O_2Hg$,

$C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) - CH_2 \cdot Hg$ vielleicht von nebenstehender Konst., bei 130° gelb,
 $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) - CH_2 \cdot Hg$ bei 150° vollkommen verflüchtigt; reagiert lebhaft
 mit GRIGNARDS Reagens, färbt sich mit konz. H_2SO_4 grünrot (bei Eingießen in W. farblos), gibt mit $(NH_4)_2S$ keine Fällung, mit H_2S erst nach längerem Einleiten. Eine analoge Verb. $C_{20}H_{26}O_2Hg$ (Zers. 110°, F. gegen 130°) konnte aus dem Prod. der Einw. von CH_3MgJ auf *Benzophenonquecksilberchlorid* isoliert werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 240—47. Mai. [21/5.] Lab. d. Chem.-pharmazeut. Werke Bad Homburg A.-G.)

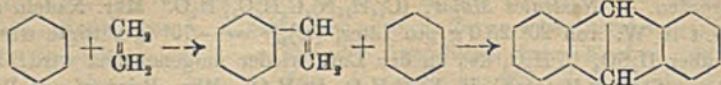
SPIEGEL.

E. E. Brunskill, *Die Anilide der β -Oxynaphthoesäure*. Zur Herst. kocht man je 1 Grammmolekül β -Oxynaphthoesäure und Amin in 1400 cem Toluol und läßt unter beständigem Rühren die theoretische Menge PCl_5 eintropfen. Erhitzen bis zum Aufhören der HCl -Entw. Reaktionsm. in W. gießen und Toluol verjagen, mit Soda alkalisieren. Das Anilid fällt aus. Nd. mit W. waschen, in 1%ig. $NaOH$ bei ca. 50° lösen, filtrieren und durch Säurezusatz wieder ausfällen. Des weiteren werden Angaben gemacht über Färben von Baumwolle mit Diazofarben auf Basis des β -Oxynaphthoesäureanilids. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 309. 1/4. 1921. [6/9. 1920.] Norwood [Ohio], Cincinnati chemical works.)

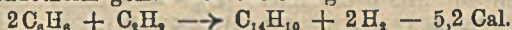
GRIMME.

J. E. Zanetti und M. Kandell, *Die Bildung von Anthracen aus Benzol und*

Äthylen. Vorläufige Mitteilung. Leitet man ein Gemisch von Bzl. und Äthylendampf durch erhitze Röhren, so entsteht Anthracen gemäß dem Schema:

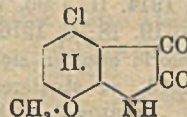
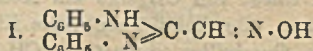


Die Rk. ist endotherm gemäß der Gleichung:



Zu ihren Verss. ließen die Vff. Äthylen durch fast sd. Bzl., dann durch eine auf bestimmte Temp. erhitze Quarzröhre streichen. Länge der Röhre 2 Fuß, Weite 1 Zoll, Heizquelle elektrischer Ofen, der auf 5° regulierbar war. Das erhitze Gas durchläuft einen Kupferkühler, der gebildete Teer wird mit Eg. ausgezogen bis zur farblosen Lsg. Die Menge des gebildeten Anthracens wird durch Überführung in Anthrachinon bestimmt. Die B. von Anthracen aus Bzl. und Äthylen findet zwischen 800 u. 1000° statt, Temperaturoptimum 925°. Bei höherer Temp. findet B. von Kohle statt. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 208—11. März 1921. [16/12. 1920.] New York, Columbia-Univ.) GRIMME.

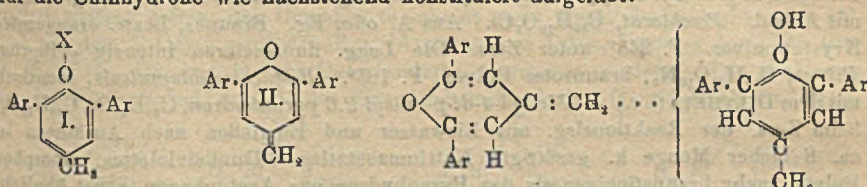
Th. Martinet und P. Coisset, Einwirkung von Chloraloxim auf aromatische Amine; Synthese von Isatinen. Chloraloxim liefert mit Anilin in neutraler Lsg. Isonitrosoäthyldiphenylamidin (I.) (vgl. Ges. f. chem. Industrie, F. P. 291359), in schwach saurer Lsg. Isonitrosoacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, das durch w. H_2SO_4 in Isatin verwandelt wird (vgl. J. B. GEIGY, F. P. 501153). Trägt man in eine sd. Lsg. von 1 Mol. salzsaurem p Chlor o-anisidin u. 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in 1500 ccm W. eine Lsg. von 1 Mol. Chloralhydrat in 1300 ccm W. ein und kocht 5—10 Min., so entsteht 2-Methoxy-5-chlorisonitrosoacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})^2 \cdot (\text{OCH}_3)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH})$. F. 190°. I. in A. Erwärmt man dieses mit 7 Th.



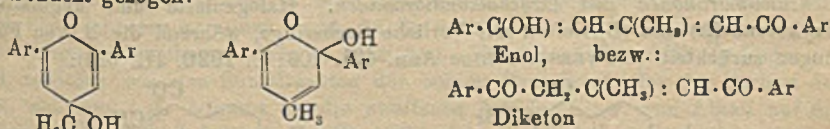
konz. H_2SO_4 15 Min. auf 75°, so entsteht unter vorübergehender Violettfärbung (B. von Imesatin?) 4-Chlor-7-methoxyisatin (II.). Rote Nadeln aus h. A., F. 255° (Block MAQUENNE), unl. in W., l. in Essigsäure u. sd. A. Phenylhydraxon, gelbe Nadeln, F. 245°. Oxim, F. 230°, l. in A. Mit alkoh. Alkalien erhält man unter vorübergehender Violettfärbung das gelbe Alkaliisat. — *Ba Salz der Methoxychlorisatinsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Braune Blättchen, l. in W., unl. in A. — Durch Kondensation des Isatins mit Indoxyl entsteht 4-Chlor-7-methoxyindirubin. Violette Nadeln, wl. in A. Gibt mit Hydrosulfit eine unbeständige gelbgrüne Kuppe, die sich fast vollständig in gewöhnlichen Indigo umwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1234—36. 17/5.)* RICHTER.

Wilhelm Schneider und Heinrich F. W. Meyer, Über Pyranhydrone, eine neue Gruppe von farbigen, chinhydrontartigen Additionsverbindungen. Vff. fanden, daß Phenoläther, auch mehrwertige, mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Sulfessigsäure als Katalysator (vgl. W. SCHNEIDER u. K. SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 631; C. 1920. III. 638) unter Substitution eines Kernwasserstoffs bei kurzer Einw. reagieren, bei längerer entstehen dunkelfarbige Lsgg., aus denen man als Perchlorate dieselben, bzw. ähnliche wie die von DILTHEY mittels Essigsäureanhydrid und sublimiertem FeCl_3 , z. B. aus Anisol oder Acetophenon hergestellten Pyryliumsalze I. isolieren kann (Journ. f. prakt. Ch. 95. 107; C. 1917. II. 468). Aus den Salzen erhielten Vff. mit schwachem Alkali intensiv farbige Prodd., z. B. aus Acetophenon und Anisol von blauvioletter Farbe, die durch Abspaltung von 1 Mol. W. zwischen 2 Mol. der den Pyryliumsalzen zugrunde liegenden Oxo-

niumbasen, bezw. ihrer Pseudobasen der Pyranole entstanden sein müssen. Damit stimmt ihr Mol.-Gew. überein. Bei der Einw. von Säuren, schon beim Lösen in k. Eg. ist zu erkennen, daß ihr Molekül aus zwei sich verschieden verhaltenden Anteilen sich zusammensetzt, die eine Komponente besteht aus Pyryliumsalz, die andere ist ein amorphes, indifferentes Prod. Ferner zeigen die Verbb. Dissoziationerscheinungen, indem ihre Lsgg. bei höherer Temp. heller wie bei tieferer sind. Die Dissoziierbarkeit und die intensive Farbe sprechen für das Vorliegen lockerer Additionsverbb. zweier Komponenten nach Art der Chinhydrone. Es ist anzunehmen, daß die bei der Hydrolyse der Pyryliumsalze I. zunächst entstehenden Oxoniumbasen unter B. eines γ -Methylenpyrans II. 1 Mol. W. abspalten, womit übereinstimmt, daß die in γ -Stellung arylierten Pyryliumsalze keine derartigen farbigen Prodd., sondern nur die n., farblosen Pseudobasen liefern. Jedcs Mol. Methylenpyran vereinigt sich in statu nascendi sofort mit 1 Mol. noch nicht anhydratisierter Oxonium-, bezw. Pseudobase. Die farbigen Additionsprodd. werden als „Pyranhydrone“ bezeichnet und entsprechend der Formulierung P. PFEIFFERS für die Chinhydrone wie nachstehend konstituiert aufgefaßt:



Das Anhydroprod., das beim Erhitzen der Pyranhydrone entsteht, ist amorph und hat die Zus. des zugehörigen Methylenpyrans; von ihm unterscheidet sich der durch Säuren (Eg.) abgespaltene indifferente Anteil im Falle des Methyl-diphenylpyranhydrons dadurch, daß er wieder W., und zwar 1 Mol. auf 2 Methylenpyran-komplexe in lockerer Bindung aufgenommen hat; er ist also isomer mit den Pyranhydrone, gibt, wie jene, beim Erhitzen W. ab, besitzt aber weder ausgesprochene Farbe, noch die Fähigkeit zum Übergang in die Pyryliumsalze; wahrscheinlich besteht bis auf den Wassergehalt Identität mit dem Erhitzungsprod. Die Konst. der Pseudobasen betreffend, die nach DILTHEY manchmal leicht unter Ringöffnung in die Enolformen von 1,5-Diketonen übergehen, werden hier die folgenden Formeln in Betracht gezogen:

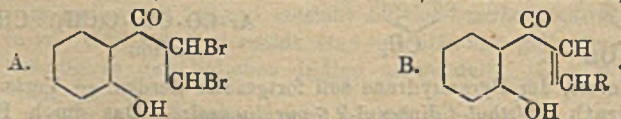


Die Untere. der Pyranhydrone soll fortgesetzt werden. — Verss. zum Teil mit Kurt Vollrath. *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumsalze*. Das durch Erwärmen von 35 ccm Essigsäureanhydrid mit 5 ccm konz. H_2SO_4 auf 80–85° hergestellte Gemisch wird k. mit 5 ccm Acetophenon vermengt. Nach 1 Tag wird die grünlich-schwarze, dicke Fl. in Eiswasser gegossen, filtriert und die braungelbe, bläulich-fluoreszierende Lsg. mit 10 ccm Überchlorsäure (20%) versetzt. Gelbes, feinkristallinisches *Perchlorat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$, aus sd. A., F. 250–260° unter Zers., je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, vorher starkes Sintern und Dunkeln. — *Pikrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_3$, F. 155°. *Eisenchloriddoppelsalz* und *Nitrat*, identisch mit DILTHEYS Verbb. (Journ. f. prakt. Ch. 94. 73; C. 1916. II. 1020). — *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyranhydrone*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$, beim Ausschütteln obiger Reaktionslsg. mit Ä., Vertreiben des gel. Ä. aus der Lsg. mit Luft und Eingießen in k. gesättigte Natriumacetatlsg. Nach mehreren Std. werden die dunkelvioletten Flocken abgesaugt,

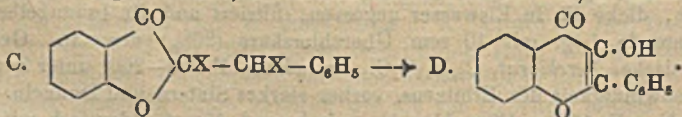
möglichst rasch getrocknet. Amorphes, veilschblaues Pulver, F. unscharf 90°, beginnt bei ca. 50° zu schwinden und bläht sich bei weiterem Erhitzen auf; ll., außer Lg. und PAe., mit violetter Farbe, bei verd. Lsgg. mehr rötlich. Die Lsgg. sind zers. und färben sich schmutzigbraun. Beim Erhitzen in A. oder Bzl. zum Sieden deutliches Abblässen, beim Erkalten wieder ursprüngliche Intensität; Farbvertiefung auch im Ä.-CO₂-Gemisch, in höher sd. Fl. Zers.; mit k. Alkali u. NH₃ keine Veränderung; verliert beim Erhitzen im Vakuum 1 Mol. W. unter B. eines amorphen, hellbraunen *Anhydroprod.*, C₁₈H₁₄O, wahrscheinlich Gemenge von Polymerisationsprodd. Schüttelt man die Lsg. der blauvioletten Verb. in Ä. mit 20% HCl, so erfolgt Braunfärbung und Abscheidung eines dunklen, unl. Harzes, aus der HCl-Lsg. fällt Überchlorsäure *Pyryliumperchlorat*. Ähnliche Zers. in Eg., vgl. oben über das indifferente Prod. bei der Bk. — *p-Methoxyacetophenon*, aus Anisol bei Einw. des Acetylierungsgemisches, wie oben, und Eingießen der dunkelbraunen Lsg. nach 1/2 Stde. in W. Kp. 265° (nach GATTERMANN 258°), ein Vergleichspräparat aus Anisol, Acetylchlorid und AlCl₃ hatte den hohen Kp.; Kp._{0,003} 108°. — *Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyryliumsalze*, bei 24-stdg. Stehen des Acylierungsgemisches mit Anisol. *Perchlorat*, C₂₀H₁₉O₇Cl. Aus A. oder Eg. Braunes, bezw. orangefarbenes Kristallpulver. F. 245° unter Zers. Die Lsgg. fluorescieren intensiv gelbgrün. *Pikrat*, C₁₈H₂₁O₁₀N₃, braunrotes Pulver, F. 185°. *Eisenchloriddoppelsalz*, identisch mit dem DILTHEYS (l. c.). — *Methyl-4-di-p-anisyl-2,6 pyranhydron*, C₂₀H₂₀O₄, C₂₀H₁₈O₄, beim Zers. der Reaktionslg. mit Eiswasser und Eingießen nach Ausäthern in ca. 8-facher Menge k. gesättigte Natriumacetatlg. Dunkelviolett, amorphes Pulver, mehr braunstichiger als das Pyranhydron aus Acetophenon, sonst ähnlich. Beginnt bei 50° zu schwinden, legt sich bei 80° an, schm. zu dunkler, zäher Fl., bläht sich bei Steigerung der Temp. auf; wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Chlf., in Fl. zers. Beim Erwärmen in Bzl. Aufhellung der Farbe, die beim raschen Abkühlen wieder zurückgeht. Verhält sich gegen Säuren analog der Verb. aus Acetophenon. Gibt beim Erhitzen im Hochvakuum 1 Mol. W. ab, unter B. eines *Anhydroprod.*, C₂₀H₁₈O₄, das rein erst aus dem *Chlorid* der *Pyryliumverb.* erhalten; dieses entsteht bei Zugabe von NaCl bis zur Sättigung der Sulfoacetatlg., der Zus. nach ein *basisches Salz*, C₂₀H₁₉O₄Cl + C₂₀H₂₀O₄. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1484 bis 1503. 9/7. [26/4.] Jena, Chem. Inst. der Univ.)

BENARY.

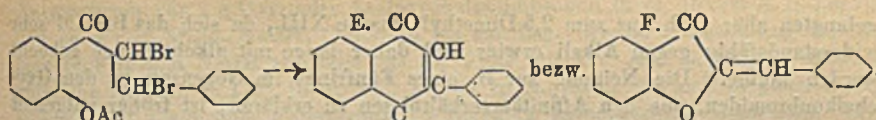
Karl v. Auwers und Ludwig Anschütz, *Über die Bildung von Flavonen und Benzalcumaranonon aus Oxychalkondibromiden*. Halogenierte und ungesättigte Oxyketone (A) und (B) liefern mit Vorliebe Sechsringe, während die B. von Fünfringen zurücktritt (AUWERS, LIEBIGS Ann. 421. 108; C. 1920. III. 624):



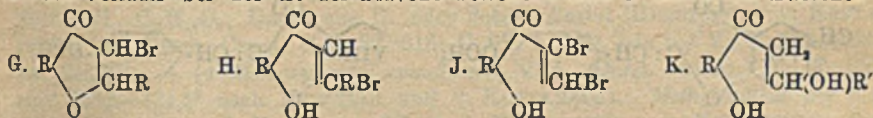
Im Einklang damit wandeln sich Halogenide von Benzalcumaranonon (C) in Flavonole (D) um (vgl. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 809; C. 1916. I. 1073):



Dagegen geben nach v. KOSTANECKI u. Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2268; C. 99. II. 715) Bromide von o-Acetoxychalkonen je nach Substitution in einen oder anderen Benzolkern bald Flavone (E), bald Benzalcumaranone (F):

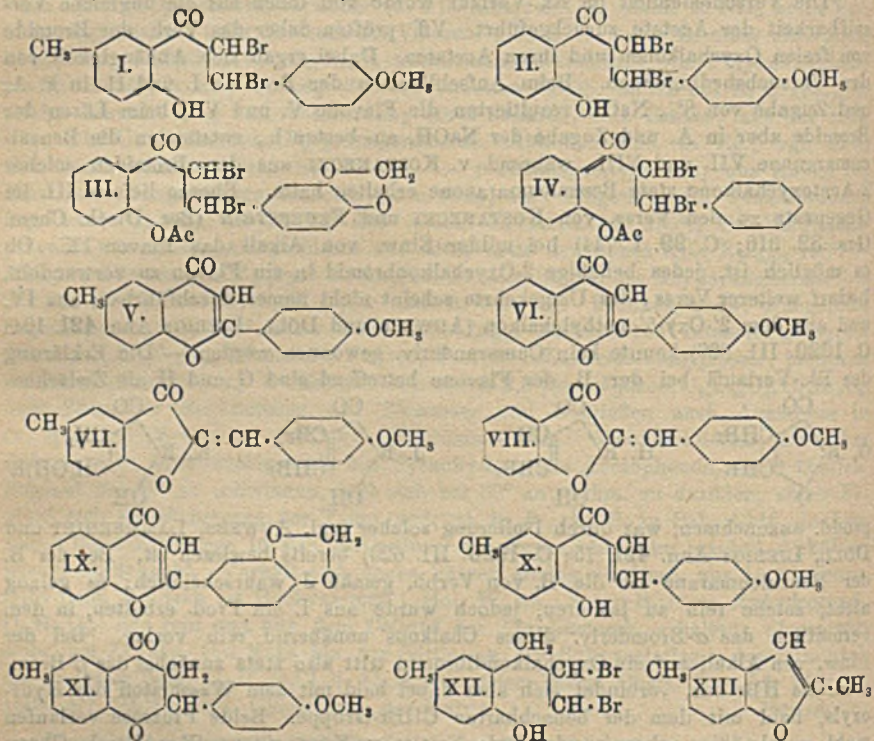


Die Verschiedenheit im Rk.-Verlauf wurde von ihnen auf die ungleiche Verseifbarkeit der Acetate zurückgeführt. Vff. prüften daher das Verh. der Bromide von freien Oxychalkonen und ihren Acetaten. Dabei ergab sich Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen. Beim Aufschlänmen der Bromide I. und II. in k. A. und Zugabe von 8% NaOH resultierten die Flavone V. und VI., beim Lösen der Bromide aber in A. und Zugabe der NaOH, am besten h., entstanden die Benzalcumaranone VII. und VIII., während v. KOSTANECKI aus den Bromiden solcher 2-Acetoxychalkone stets Benzalcumaranone erhalten hatte. Ebenso lieferte III. im Gegensatz zu den Verss. von KOSTANECKI und FEUERSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 316; C. 99. I. 744) bei milder Einw. von Alkali das Flavon IX. Ob es möglich ist, jedes beliebige 2-Oxychalkonbromid in ein Flavon zu verwandeln, bedarf weiterer Verss., das Umgekehrte scheint nicht immer durchführbar; aus IV. und aus dem 2'-Oxy-5'-methylchalkon (AUWERS und DÖLL, LIEBIGS Ann. 421. 104; C. 1920. III. 629) konnte kein Cumaranderiv. gewonnen werden. — Die Erklärung des Rk.-Verlaufs bei der B. der Flavone betreffend sind G und H als Zwischen-



prodd. anzunehmen, was durch Isolierung solcher (vgl. AUWERS, LÄMMERHIRT und DÖLL, LIEBIGS Ann. 421. 15; C. 1920. III. 620) bereits bewiesen ist. Bei der B. der Benzalcumarane ist die B. von Verb. gemäß J wahrscheinlich; es gelang nicht, solche rein zu isolieren, jedoch wurde aus I. ein Prod. erhalten, in dem vermutlich das α -Bromderiv. dieses Chalkons annähernd rein vorlag. Bei der Einw. von Alkali auf ein Oxychalkondibromid tritt also stets zunächst das β -Bromatom als HBr aus, verbindet sich aber dabei bald mit dem Wasserstoff des Hydroxyls, bald mit dem der benachbarten CHBr-Gruppe. Beide Prozesse verlaufen wohl regelmäßig nebeneinander, wie bereits v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 324; C. 99. I. 745) in einzelnen Fällen nachgewiesen hat. Daher sind auch die Ausbeuten an reinen Verb. häufig verhältnismäßig gering, u. der höchste Reinheitsgrad manchmal kaum zu erreichen. Von den äußeren Rk.-Bedingungen und zweitens von den Substituenten der beiden Benzolkerne ist der Verlauf der Rk. abhängig. Er erinnert an die zweifache Art der Einw. von Alkali auf die Halogenverb. der aliphatischen KW-stoffe, die zu Alkoholen oder ungesättigten Verb. führen kann. Verss., die als Zwischenprodd. bei der Synthese der Oxychalkone anzunehmenden A. der Form K zu fassen, gelangen nicht. Bei der Kondensation von o-Aceto-p-kresol mit Anisaldehyd durch starke NaOH und Abscheiden des Rk.-Prod. aus der alkal. Lsg. durch CO₂ statt HCl wurde nur ein Gemisch von Chalkon X. und Flavanon XI. erhalten, letzteres hier in größerer Menge als bei anderen Verss. — Die Bromide von o-Allylphenolen verhalten sich anders gegen Alkali wie solche Phenole, die in der o-ständigen Seitenkette außer Halogen eine Carbonylgruppe enthalten (vgl. LIEBIGS Ann. 421. 112; C. 1920. III. 624). Nach CLAYSEN geben sie nur Cumaranderivv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 322; C. 1920. I. 708). Da er die Bromide acetylierter o-Allylphenole verwendete und längere Zeit mit alkoh. Kali kochte, schien bei Anwendung der freien o-Allylphenole unter milderer Bedingungen ein anderer Rk.-Verlauf möglich. Vff. untersuchten daher die Einw. von Alkali auf das Bromid des o-Allyl-p-kresols XII,

gelangten aber auch nur zum 2,5-Dimethyleumaron XIII., da sich das Bromid sehr widerstandsfähig gegen Alkali erwies und daher lange mit alkoh. Lauge gekocht werden mußte. Die Neigung zur B. eines Fünfrings im Gegensatz zu den Oxychalkonbromiden, aus den Affinitätsverhältnissen zu erklären, ist früher mitgeteilt worden (LIEBIGS Ann. 421. 113; C. 1920. III. 624).



p-Tolylacetat, durch Erhitzen (2 Stdn.) von *p*-Kresol, Eg. und POCl_3 auf dem Wasserbade, Kp. 209—214° (THIELE und WINTER, LIEBIGS Ann. 311. 356; C. 1900. II. 376, geben 208—209° an), wird bei Erhitzen (3 Stdn.) mit doppelter Menge AlCl_3 auf 220° in *o*-Aceto-*p*-kresol (AUWERS, LIEBIGS Ann. 364. 166; C. 1909. I. 917) umgelagert. 4'-Methoxy-2-oxy-5-methylchalkon X, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, beim Erhitzen von *o*-Aceto-*p*-kresol und Anisaldehyd 2 Stdn. mit 50% NaOH auf 50° und Eintragen der sich ausscheidenden roten Krystallmasse in verd. HCl . Bildet 2 Krystallarten, hellgelbe platte Nadeln und orangefarbige derbe Krystalle mit violetter Oberflächenglanz, ll. in Ä., Bzl., A., Bzn., CS_2 , mäßig CH_3OH , aus A., F. 98—99°. Acetylverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4$, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beim Kochen in 3—5 Minuten; schwach gelbliche, glänzende Nadeln, F. 116°. Dibromid des Acetats, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_2$, mit Brom in CS_2 . Daraus feine, schneeweiße Krystalle, F. 126—127°, zers. sich leicht beim Aufbewahren. Dibromid des Oxychalkons, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$, aus X. mit Br in CS_2 , hellgelbe Kryställchen, F. ca. 146°, sehr leicht zers., ll. in Bzl., mäßig in A., wl. in Ä., Bzn. — 4'-Methoxy-6-methylsavanon XI., $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, bei der Darst. von X. in geringer Menge, beim Zers. der roten Krystallmasse nicht mit HCl , sondern Einleiten von CO_2 ; auch beim Kochen von X. mit alkoh. HCl mit schlechter Ausbeute. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 110°, ll. in Bzl., Ä., mäßig in A. und Bzn. — 4'-Methoxy-6-methylsavanon V., $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, beim

Suspendieren von 1 g Oxy- oder Acetoxychalkondibromid in ca. 15 ccm A. u. Zugabe von ca. 6 ccm 8%ig. NaOH, Schütteln bis zur Lsg., worauf Abscheidung erfolgt; man fügt 10 ccm NaOH zu, fällt das Rk.-Prod. mit W. Aus A. filzige, schwach gelbliche Nadeln, F. 170°, ll. in Bzl., A., wl. in Ä., Bzn., löst sich in konz. H₂SO₄ hellgelb mit blaugrüner Fluorescenz. *5-Methyl-(4'-methoxybenzal)-cumaranon*, VII., C₁₇H₁₄O₃, beim Lösen von 1 g Oxy- oder Acetoxychalkondibromid in 15 ccm A. und Zusatz von 6 ccm h. 8%ig. NaOH, vollständiges Fällen mit 10 ccm Lauge und W. Kanariengelbe Nadelchen, aus CH₂OH, F. 152°, ll. in Bzl., A., Bzn., wl. in Ä., l. in konz. H₂SO₄, blutrot. Verss. zur Isolierung von Zwischenprodd. Bei Einw. von einem Mol. NaOH auf das Chalkondibromid unter den Bedingungen zur Darst. des Flavons wurden kleine, farblose Krystalle, aus 1 Tl. Aceton u. 10 Tln. CH₂OH, vermutlich *3-Brom-6-methyl-4'-methoxyflavanon*, erhalten, die rasch schwachgrün anliefen. F. 142°, nicht klar, und erstarren einige Grade höher, anscheinend unter Zers. zu halbfester Masec. — Ein Vers., die gleiche Verb. durch vorsichtige Bromierung von 6-Methyl-4'-methoxyflavanon herzustellen, gab ein Gemisch, aus dem Verb. V. isoliert wurde. — Bei der Einw. von einem Mol. NaOH auf das Oxychalkondibromid, aber in h. alkoh. Lsg., resultierte ein Gemisch; F. der reinen Verb. ca. 107°, wahrscheinlich *4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-α bromchalkon*, durch etwas Benzalcumaranon verunreinigt. — *Dibromid des Methoxy-2-oxychalkons*, II., C₁₈H₁₄O₂Br₂, aus den Komponenten in CS₂. Hellgelbe Kryställchen, F. ca. 133°. — *4-Methoxyflavon*, VI., C₁₆H₁₂O₃, Darst. aus II. oder dessen Acetat (HERSTEIN u. v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 318; C. 99. I. 745), wie bei V., F. 157–158°, aus CH₂OH. — (*4'-Methoxybenzal*) *cumaranon*, VIII., Darst. analog VII., F. 126° statt 133,5–134,5° nach HERSTEIN und v. KOSTANECKI. *Methylenäther des 3,4-Dioxyflavons*, IX., C₁₀H₁₀O₄, aus III. (vgl. FEUERSTEIN u. v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 315; C. 99. I. 744) in alkoh. Aufschlammung mit NaOH. Schwach gelbliche, feine Nadeln aus CH₂OH, F. 200–201°, l. in konz. H₂SO₄ hellgelb, die Lsg. in CH₂OH fluoresciert blaugrün. — In h. A. gab das Dibromid mit NaOH das schon bekannte Benzalcumaranon, F. 192°. — Die Bromide des 2'-Acetoxychalkons (IV.) und des 2'-Oxy-5'-methylchalkons gaben keine Cumaranderivv. Es entstanden Flavone oder Verbb. unbekannter Konst. — *o-Allyl-p-kresoldibromid*, C₁₆H₁₁OBr₂, aus *o-Allyl-p-kresol* (CLAISEN und EISLER, LIEBIGS Ann. 401. 44; C. 1913. I. 1859) mit Brom in CS₂. Nadeln, aus PAe, F. 78,5–79,5°, ll. in organischen Mitteln außer PAe.; liefert beim Kochen während 10 Stdn. mit alkoh. NaOH 2,5-Dimethylcumaron, XIII., identisch mit dem CLAISEN'schen Präparat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1543–59. 9/7. [12/4.] Marburg, Chem. Inst.) BEN.

G. Giemsa und J. Halberkann, *Über Chinaalkaloide*. 4. Mitteilung: *Umwandlungen der Diazoniumverbindungen des Amino-5-cupreins und des Amino-5-hydrocupreins und deren Methyl- und Äthyläther*. — *Bildung von Diazoanhydriden und von Cuprean und Hydrocuprean und deren Äther*. — *Über β-Äthylcuprein*. (3. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 732; C. 1920. III. 145). Eine saure Diazolsg. des 5-Aminocupreins liefert langsam beim Stehen in der Kälte, rasch beim Neutralisieren mit Alkali ein gelbes, in Ä. wl. Diazoanhydrid; dieselbe Verb. entsteht unter gleichzeitiger Verseifung auch aus den entsprechenden Äthern. Die gleiche Rk. erfolgt in der Reihe des Hydrocupreins. Eine ähnliche Verseifung und Anhydridb. läßt sich in untergeordnetem Maße auch beim *o-Anisidin* feststellen. Die Lsgg. dieser Anhydride kuppeln mit Phenolen in essig-salzsaurer Lsg. kaum, sofort in alkoh.-alkal. Lsg., aber nur in p Stellung, und wenn gleichzeitig in m-Stellung eine zweite Phenolgruppe vorhanden ist, langsamer, wenn eine Bindung zu einem Nachbarkern ausgeht. Da die Drehung der Anhydride gegenüber den Aminen stark nach rechts verschoben ist, haben vielleicht H und OH in der sek. Alkoholgruppe den Platz getauscht. Beim Erhitzen der sauren oder alkal. Lsg.

der Anhydride werden Diazo- und Alkoholgruppe gleichzeitig reduziert und Phenole gebildet, welche wegen ihrer nahen Beziehung zum Chinen als Cuprean u. Hydrocuprean bezeichnet werden. Aus dem Gesamtverlauf dieser Rk. wird geschlossen, daß die Red. sich andererseits in einer Oxydation äußert, der ein Teil der Substanz zum Opfer fällt. Während beim Verkochen der Diazoniumlsgg. die stabileren Anhydride als Zwischenprodd. angenommen werden müssen, wird die Red. zur primären Rk., wenn man die Diazolsg. der Äther unmittelbar nach der Darst. mit Kupferpaste verrührt; in diesem Falle entstehen die Äther des Cupreans bzw. Hydrocupreans. Die frisch bereiteten Diazolsgg. des Aminocupreins und -hydrocupreins werden dagegen durch Kupferpaste in der Kälte nicht verändert. Bei der Zerlegung der Diazolsg. des Aminoäthylcupreins mit Kupferpaste wurde neben Äthylcuprean in geringer Menge β -Äthylcuprein erhalten, dessen Red. bei nachträglicher Verseifung zum Hydrocuprean führte. Die Nomenklaturvorschläge von HEIDELBERGER und JACOBS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1489; C. 1920. III. 550) werden als unzweckmäßig abgelehnt.

Experimenteller Teil. *Hydrocuprean*, $C_{10}H_{14}ON_2$. Aus der Diazoniumlsg. aus Aminoäthylhydrocuprein oder Aminohydrochinin durch Verkochen oder Erwärmen mit $CuSO_4$; Aminohydrocuprein ergibt dasselbe Phenol in schlechterer Ausbeute. Da bei der Zers. der Diazoverb. des Aminohydrochinins weder Formaldehyd noch Ameisensäure nachgewiesen werden konnten, dagegen erhebliche Mengen Methylalkohol, kommt eine Red. durch den abgespaltenen Alkohol zur Erklärung des Reaktionsmechanismus nicht in Frage. Hydrocuprean krystallisiert aus Chlf. + Ä. in farblosen rechteckigen Blättern und Tafeln von bitterem Geschmack, F. 173°, oberhalb 200° Bräunung, aus verd. A. oder Aceton in derben Prismen mit 1 H_2O vom F. 134°, die langsam über H_2SO_4 , rasch bei 110° wasserfrei werden. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestst. ergaben in Nitrobenzol und Naphthalin starke Assoziation, in Anilin n. Werte. Sl. in verd. Säuren, Ätzalkalien, Anilin, Alkoholen, Nitrobenzol und Chlf., l. in Aceton, CS_2 , Essigester, ll. in h., wl. in k. Bzl., swl. in CCl_4 , unl. in W., Soda u. PAe. Die salpetersaure wss. Lsg. fluoresciert nicht, Thalleiochinprobe ergibt schwache Grünfärbung bei grünblauer Fluorescenz. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. nicht, die verd. alkoh. braun, die konz. rot. Die alkal. Lsg. liefert beim Überschichten mit Bromwasser einen olivgrauen Ring, beim Umschwenken eine olivgrüne Mißfarbe; auf Zusatz von mehr Bromwasser hellt sich die Fl. auf und zeigt prächtige grüne, beim Ansäuern verschwindende Fluorescenz. Konz. H_2SO_4 l. farblos mit grünlichblauer, beim Verd. verschwindender Fluorescenz. Schwefelsaure $KMnO_4$ -Lsg. wird sofort reduziert. Red. in alkoh. Lsg. mit H_2 und Pd gelang nicht. $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. ($c = 0,8664$) = +90,0°, in Ä. ($c = 0,2194$) = +97,5°. *Neutrales salzsaures Salz*, $C_{10}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Gelbliche Kryställchen aus A.-Ä., färbt sich beim Erhitzen gelb, sintert bei 185°, schm. bei 191–192°. Sl. in W., ll. in A., sonst wl. oder unl. *Pt-Salz*, $C_{10}H_{14}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$. Der Pt-Gehalt wurde aus unbekanntem Gründen regelmäßig 0,4% zu hoch gefunden. Orangefarbene Blättchen aus salzsaurer Lsg., zers. sich gegen 290° unter Bräunung. Swl. in h. HCl, fast unl. in h. W. u. A. — Bei der Zers. der Diazoniumverb. mit $CuSO_4$ (s. o.) entsteht in reichlicher Menge ein in organischen Mitteln swl. braunes Pulver, zers. sich gegen 350°, in konz. H_2SO_4 braunrot, nach dem Verd. violettrot l. — *Äthylhydrocuprean*, $C_{12}H_{18}ON_2$. Aus Hydrocuprean, Toluolsulfosäureester und Na-Äthylat oder aus diazotiertem Aminoäthylhydrocuprein und Kupferpaste. Zähes Öl, ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe. Schmeckt sehr bitter. Bromwasser- NH_3 gibt eine intensive Grünfärbung, gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. beständig, in HNO_3 -haltigem W. lasurblaue bis blaugrüne Fluorescenz. Gibt mit NaOH und Bromwasser die dem Phenol zukommende Rk. nicht. $[\alpha]_D^{20}$ = +77,7° (in absol. A.; $c = 0,8496$), = +77,8° (in Ä.; $c = 0,9124$):

der mittels Kupferpaste-gewonnene Äther zeigte $[\alpha]_D^{20} = +67,9^\circ$ und $+70,9^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,0456$ u. $0,9308$). Bei der Verseifung mit HCl bei 145° entsteht Hydrocuprean. *Pt-Salz des Äthylhydrocupreans*, $C_{21}H_{23}ON_2, H_2PtCl_6$. Rötlichgelbes Pulver, beginnt gegen 250° zu verkohlen. Zl. in W. — *Methylhydrocuprean, Hydrochinan*, $C_{20}H_{20}ON_2$. Aus Hydrocuprean in Amylalkohol und Diazomethan in Ä. oder aus Aminohydrochinin durch Einw. von Kupferpaste auf die Diazolsg. Öl von gleichen Eigenschaften wie der Äthyläther. Fluorescenz in salpetersaurer Lsg. grünblau. $[\alpha]_D^{20} = +81,7^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,1016$); aus Aminohydrochinin $+80,3^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,0092$). — *Hydrocupreindiazo-5-anhydrid*, $C_{19}H_{21}O_4N_4$. Die saure Diazolsg. aus Aminoäthylhydrocuprein kuppelt nach einigem Stehen bei Zimmertemp. nicht mehr mit sodaalkal. β -Naphthollsg., wenn die Diazolsg. unter verminderten Druck gestellt wird, bereits nach 10 Min. nicht mehr. Soda oder NaOH erzeugen augenblicklich einen in viel Ä. l. Nd.; Ausbeute 65–70%. Die gleiche Verb. entsteht aus Aminohydrocuprein in 30%ig, aus Aminohydrochinin in 72–75%ig. Ausbeute. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln aus Ä., die sich besonders in feuchtem Zustand am Licht braun färben. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entw. eines violetten Dampfes; färbt sich bei langsamem Erhitzen gegen 120° dunkler und verkohlt oberhalb 200° . Ll. in Säuren, Alkoholen und Chlf., l. in Aceton u. Bzl., wl. in Essigester u. CS_2 , swl. in Ä. (1 : 1300), unl. in W., Alkalien u. PAe. Alkoh., besonders verd. Lsgg. färben sich bald grün u. rot. Nach Auflösen in wenig Säure und Übersättigen mit NaOH entsteht mit Bromwasser eine charakteristische fuchsinartige Färbung, die allmählich verschwindet und unter Umständen in Gelbgrün ohne Fluorescenz übergeht. Mit Spuren Schwefelammon in A. entsteht unter Entw. von N_2 eine typische himbeerrote Färbung. Nach anschließender längerer Einw. von H_2S wurde einmal ein in roten Nadeln krystallisierendes salzsaures Salz und daraus eine farblose krystallinische Base unbekannter Zus. gewonnen. Fluoresciert in verd. HNO_3 nicht. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 ist gelb, in konz. H_2SO_4 farblos. $FeCl_3$ gibt in alkoh. u. wss. Lsg. keine Färbung. Bei der Thalleiochinprobe entsteht schon mit Bromwasser allein Grünfärbung; Ammoniak verstärkt dieselbe nicht, ruft aber eine in stärkster Verdünnung wahrnehmbare grünblaue Fluorescenz hervor. Drehung des Anhydrids aus Aminoäthylhydrocuprein $[\alpha]_D^{20} = +92,4^\circ$ (in absol. A.; $c = 0,6384$), $-23,9^\circ$ (in Ä.; $c = 0,0732$). Kuppelt mit reaktionsfähigen Phenolen in alkoh. NaOH: α -Naphthol grün, Resorcin über Violett tiefblau, Phloroglucin über Rot tiefblau, Orcin violettrot, dann rot; alle diese Lsgg. nehmen mit etwas Säure eine leuchtend rote, bei Phloroglucin eine tiefrote Färbung an. Das Anhydrid ist in NaOH unl., beim Erwärmen damit entsteht unter Entw. von N_2 Hydrocuprean, das auch beim Erhitzen einer Lsg. in 5–10%ig. H_2SO_4 auf 90° , sowie beim Einengen einer Lsg. in alkoh. H_2SO_4 im CO_2 -Strom erhalten wird. Dieses entsteht ferner bei der Red. des Anhydrids mit Ni in wss. H_2SO_4 oder mit Pd in A. *Neutrales salzsaures Salz des Hydrocupreindiazoanhydrids*, $C_{19}H_{21}O_4N_4, 2HCl$. Hellgelbe Nadeln. — *Cupreindiazo-5-anhydrid*, $C_{19}H_{21}O_4N_4$. B. analog dem vorigen. Ausbeute 34% aus Aminocuprein. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln aus Ä. Verpufft schwach auf dem Pt-Blech. Bräunt sich bei langsamem Erhitzen oberhalb 120° , wird bei 145° dunkelviolettrot und verkohlt bei höherer Temp. Löslichkeit u. Rkk. ähnlich der Hydroverb.; Ä. l. ca. 1 : 1400. $[\alpha]_D^{20} = +89,5^\circ$ (in absol. A.; $c = 0,8380$), $-19,3^\circ$ (in Ä.; $c = 0,0724$). — *Cuprean*, $C_{19}H_{21}ON_2$. Aus der Diazolsg. des Aminocupreins oder seiner Äther durch Erwärmen mit $CuSO_4$ oder Na_2SO_4 und H_2SO_4 auf 80–85°, besser durch Eintragen der Lsg. des Anhydrids in 5%ig. H_2SO_4 in die gleiche Menge h. W. Farblose Nadelchen aus Bzl., F. 206° . Das Gemisch mit Cuprein schm. bei 182–185°. Ll. in NaOH, Säuren, Alkoholen, Chlf., wl. in Aceton, Ä., Bzl., unl. in W., Sodalsg. u. PAe. Fluoresciert nicht, gibt kaum die Thalleiochinrk.

wird von schwefelsaurem KMnO_4 sofort angegriffen. Verhält sich gegen Bromwasser und NaOH wie Hydrocuprean. Fast geschmacklos, die sauren Salze schmecken sehr stark bitter. $[\alpha]_D^{20} = +82,8^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,0144$). — *Methylcuprean*, *Chinan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Aus dem Phenol in Amylalkohol und Diazomethan in Ä. In der Kälte festes Öl, all. außer in PAe., W. u. Alkalien. Fluorescenz in HNO_3 -haltigem W. grünlichblau, Thalleiochinprobe stark positiv, gegen KMnO_4 unbeständig. $[\alpha]_D^{20} = +70,1^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,3972$). — *Äthylcuprean*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ON}_2$. Aus Cuprean und Diäthylsulfat oder Toluolsulfosäureester. In der Kälte starres Öl, gleicht dem Methyläther. Fluorescenz in HNO_3 -haltigem W. grünblau. $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ (in absol. A.; $c = 0,8050$). — β -*Äthylcuprein*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$. Farblose Säulchen aus Ä. + PAe., F. 164–165°; die Mischung mit Äthylcuprein schm. bei 135°. Sl. in Chlf. u. Säuren, in A., Aceton und Essigester kalt swl., heiß ll., weniger ll. in Ä., swl. in PAe., unl. in W. u. NaOH . $[\alpha]_D^{20} = -52,8^\circ$ (in absol. A.; $c = 0,8708$). KMnO_4 wird sofort reduziert, Thalleiochinrk. positiv, Fluorescenz in salpetersaurer Lsg. blaugrün. Bei der katalytischen Red. des salzsauren Salzes in wss. Lsg. mit Ni und Verseifung des Reaktionsprod. mit HCl bei 145° entstand Hydrocuprean. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1167–89. 11/6. [11/3.] Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankheiten.) RICHTER.

G. Giemsa und J. Halberkann, *Über Chinaalkaloide*. 5. Mitteilung: *Stereoisomere Verbindungen des Hydrocupreans*. (4. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1169; vorst. Ref.). Die aus Desoxychinin und Desoxychinidin durch Red. bezw. Verseifung entstehenden Phenole sind nicht identisch, sondern stereoisomer mit Hydrocuprean. Die Red. des Hydrocupreans und Hydrochinens zu dem Phenol gleicher Struktur ließ sich noch nicht verwirklichen. — *Chininchlorid*. Aus salzsaurem Chinin und PCl_5 in Chlf. $[\alpha]_D^{20} = +62,6^\circ$ (in absol. A.; $c = 2,1552$). Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *Chinen*, farblose, vierkantige Säulchen aus 50%ig. Aceton, schm. wasserhaltig gegen 67°, erstarrt bei höherem Erhitzen und schm. erneut bei 90–91°; enthält $2\text{H}_2\text{O}$, die über H_2SO_4 abgegeben werden. $[\alpha]_D^{23} = +52,5^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,5892$ wasserfrei). *Salzsaures Salz*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, 2HCl . Chromgelbe Nadeln, F. 182°. — *Äthylcupreinchlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ON}_2\text{Cl}$. Prismen, F. 130°. $[\alpha]_D^{20} = +55,5^\circ$ und $56,2^\circ$ (in absol. A.; $c = 2,2892$ und $1,0404$). — *Äthylcupreen*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. In der Kälte starres Öl, ll. in organ. Lösungsmitteln, schwerer in PAe., fluoresciert in HNO_3 blaugrün, reduziert KMnO_4 sofort, Thalleiochinrk. positiv. $[\alpha]_D^{20} = +36,5^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,7384$). — *Cupreen*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Durch Verseifung von Chinen mit 5 Tln. HCl (D. 1,125) bei 150°. Ll. Firnis, sintert gegen 85°, schm. unscharf bei 110°. $[\alpha]_D^{20} = +11,8^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,3130$). Reduziert saure KMnO_4 -Lsg. Fluoresciert nicht in HNO_3 , Thalleiochinprobe negativ. Wahrscheinlich bereits weitergehend verändert. — *Hydrochininchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{Cl}$. Vierkantige Prismen, F. 144°. Färbt sich am Licht gelb. $[\alpha]_D^{20} = +43,0^\circ$ (in absol. A.; $c = 3,0136$). Die neutralen Salze l. sich in der Kälte mit gelblicher, in der Hitze mit gelber Farbe. KMnO_4 wird nicht reduziert. Thalleiochinrk. positiv, keine Fluorescenz in HNO_3 . — *Hydrochinon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Nadeln oder Säulchen aus wss. Aceton. Enthält $2\text{H}_2\text{O}$, die über H_2SO_4 abgegeben werden. F. wasserfrei 78–79°. Wl. in PAe., in den anderen organischen Solvenzien ll. $[\alpha]_D^{20} = +29,5^\circ$ (in absol. A.; $c = 2,6780$ wasserfrei). Reduziert KMnO_4 , die salpetersaure Lsg. fluoresciert, Thalleiochinprobe positiv. *Salzsaures Salz*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, 2HCl . Tiefgelbe Nadeln, F. 209°. — *Äthylhydrocupreinchlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ON}_2\text{Cl}$. Farblose prismatische Säulen, F. 147°. Färbt sich am Licht gelb. Ll. in verd. Säuren mit gelblicher Farbe, in Bzl. u. Chlf., l. in A. u. CS_2 , wl. in Aceton und Ä., swl. in PAe., ll. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Fluoresciert nicht in HNO_3 , Thalleiochinrk. schwächer als bei der Ausgangsbasis. $[\alpha]_D^{20} = +37,7^\circ$ und $37,2^\circ$ (in absol. A.; $c = 0,8484$ und $2,6644$). — *Äthylhydrocupreen*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ON}_2$.

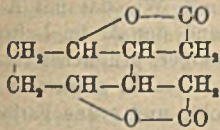
Zähes Öl, analog Chinen gewonnen. Ll. in organischen Mitteln außer in PAe. $[\alpha]_D^{20} = +29,8^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,0916$). Fluoresciert in HNO_3 grün bis bläulichgrün. Thalleiochinprobe positiv. KMnO_4 wird in saurer Lsg. reduziert. — *Hydrocuprein*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Durch Verseifung von Hydrochinen oder Äthylhydrocuprein mit 5 Thl. HCl (D. 1,125) bei $145-150^\circ$. Farblose Säulchen mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus verd. Aceton, F. wasserhaltig $85-86^\circ$, sintert nach dem Trocknen bei 105° bereits gegen 65° u. schm. dann bei 155° . Ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in Ä., unl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = +27,1^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,4006$ wasserfrei). Fluoresciert in saurer wss. Lsg. nicht. Rk. mit Bromwasser- NH_3 schwachgrün mit grüner Fluorescenz. FeCl_3 färbt die konz. alkoh. Lsg. braunrot. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt grünblaue, beim Verdünnen verschwindende Fluorescenz. Überschlehtet man die Lsg. des Phenols in wenig NaOH mit Bromwasser, so bildet sich ein olivgrauer Ring, beim Umschütteln eine trübe Mischung; auf Zusatz von mehr Bromwasser klärt sich die Fl. unter Gelbgrünfärbung mit schwacher grüner Fluorescenz. *Salzsaures Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2, 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Säulen, ll. in W., Aceton, Ä., wl. in HCl . Das wasserfrei aus CH_3OH -Essigester krystallisierte Salz schm. nach Sintern gegen 150° bei 167° . Die Red. des Hydrocupreins zum Hydrocuprean, mit dem es viele Ähnlichkeit zeigt, gelang nicht. — *Desoxychinin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Aus Chininchlorid und Fe in schwefelsaurer Lsg. Die durch Turbinieren der Lsg. in eiskaltem wss. Aceton gereinigten Krystalle enthalten lufttrocken ca. $2\text{H}_2\text{O}$; die entwässerte Substanz nimmt kein W. wieder auf. F. wasserhaltig $51-52^\circ$, wasserfrei 94° . Wl. in PAe., in anderen organischen Lösungsmitteln zum Teil unter Abscheidung von W. ll. $[\alpha]_D^{20} = -89,4^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,8064$ wasserhaltig), $-99,9^\circ$ und $-90,6^\circ$ (in absol. A.; $c = 0,9128$ und $1,6175$ wasserfrei). Fluorescenz in HNO_3 blau, Thalleiochinrk. positiv. Konz. H_2SO_4 l. farblos mit stark blauer Fluorescenz. KMnO_4 wird sofort entfärbt. *Salzsaures Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ON}_2, 2\text{HCl}$. Fast farblose Nadelchen, F. unscharf 130° . Desoxychinin läßt sich ebenso wenig wie die folgende Verb. zu einem einheitlichen Phenol verseifen. — *Desoxyäthylcuprein*, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{ON}_2$. Aus Äthylcupreinchlorid. Zähes Öl, das nur einmal krystallinisch erhalten wurde. $[\alpha]_D^{20} = -98,5^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,4816$). Liefert ein in HCl wl. Dihydrochlorid. — *Desoxyhydrochinin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Aus Hydrochininchlorid analog Desoxychinin. Farblose, lange Nadeln aus 50% ig. Aceton mit $3\text{H}_2\text{O}$, die über H_2SO_4 wasserfrei werden und an der Luft $2\text{H}_2\text{O}$ wieder aufnehmen. Schm. wasserhaltig bei raschem Erhitzen gegen $68-69^\circ$, erstarrt dann und schm. erneut bei 95° . $[\alpha]_D^{20} = -80,15^\circ$ (in absol. A.; $c = 2,2896$ wasserhaltig). Fluorescenz und Thalleiochinrk. wie bei Desoxychinin. Ziemlich beständig gegen KMnO_4 . *Salzsaures Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2, 2\text{HCl}$. Farblose Nadelchen. — *Desoxyäthylhydrocuprein*, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{ON}_2$. Aus Äthylhydrocupreinchlorid mit Fe + H_2SO_4 oder aus Desoxyäthylcuprein mit Pd. Dickes Öl, unl. in W. und Alkalien, ll. in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20} = -85,6^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,6952$). Fluorescenz der sauren Lsgg. blau, gibt mit Bromwasser + NH_3 Grünfärbung. Gegen KMnO_4 einige Zeit beständig. — *Desoxyhydrocuprein*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Aus Desoxyhydrochinin oder Desoxyäthylhydrocuprein durch Verseifung mit HCl bei 145° . Rosetten aus verd. Aceton, F. 182° . Sl. in Chlf. und Alkoholen, l. in Aceton, wl. in Bzl., CS_2 , Essigester u. Ä., swl. in CCl_4 , unl. in W. u. PAe. $[\alpha]_D^{20} = -79,1^\circ$ und $-80,2^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,2324$ und $1,7200$). Konz. NaOH l. trübe. Die konz. alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 rot gefärbt. Fluoresciert in salpetersaurer Lsg. nicht. Mit Bromwasser + NH_3 schwache Grüngelbfärbung, gleichzeitig starke grüne Fluorescenz, die beim Verd. mit W. grün bleibt, auf Zusatz von Ä. rein blau wird. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt blaue, beim Verd. verschwindende Fluorescenz. Beim Überschichten der Lsg. in NaOH mit Bromwasser entsteht ein bläulichgrüner Ring, beim Vermischen eine graue Trübung; die beim Zusatz von

mehr Bromwasser aufgehellte Lsg. fluoresciert blau; eine weitere Menge Bromwasser färbt schwach grün, wobei die Fluorescenz nachläßt. KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. wird reduziert. *Salzsaures Salz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Nadeln aus A. + Essigester, sintert bei 90° , F. 112° . — *Desoxychinidin*. Aus Chinidinchlorid. Zur Reinigung turbiniert man die Lsg. in wss. Aceton im Kältgemisch und kristallisiert die Krystalle aus 50%ig. Aceton um. Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$, schm. wasserhaltig bei 82° . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +174,4^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,7684$ wasserhaltig). — *Hydrochinidin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$. Durch katalytische Red. des Chinidins. Farblose prismatische Säulen, F. getrocknet $167-168^\circ$. Verliert über H_2SO_4 noch nicht $1\text{H}_2\text{O}$. Die getrocknete Base nimmt an der Luft kein W. auf. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +231,3^\circ$ und $230,4^\circ$ (in absol. A.; $c = 2,0216$ und $2,6304$ getrocknet), $+233,6^\circ$ (in 1 Vol. 96%ig. A. + 2 Vol. Chlf.; $c = 2,3544$ getrocknet). Liefert zwei Formen des *basischen Sulfats*. ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$), $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Entsteht oberhalb 20° , Nadeln, F. 214° . ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$), $\text{H}_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$. Entsteht unterhalb 10° , Prismen. Die wasserfreie Substanz nimmt an der Luft unscharf $2\text{H}_2\text{O}$ wieder auf. — *Hydrochinidinchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{Cl}$. Bräunliches Harz. Bei der Einw. von PCl_5 in Chlf. entstand *Hydrochinidindichlorid*, farblose Säulen, F. 191° . — *Desoxyhydrochinidin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ON}_2$. Farblose Säulen mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus 50%ig. Aceton, schm. bei $72-73^\circ$ trübe, die Trübung verschwindet bei $95-97^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +133,6^\circ$ (in absol. A.; $c = 2,0064$). Thalleiochinprobe positiv, blaue Fluorescenz in salpetersaurer und schwefelsaurer Lsg. Unbeständig gegen saure KMnO_4 -Lsg. — *Desoxyhydrocupreidin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Durch Verseifen von Desoxyhydrochinidin mit HCl bei 145° . Krystallisiert aus wasserhaltigem Ä. in derben Täfelchen, aus verd. Aceton in Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$. Sintert über 80° , schm. trübe bei $96-97^\circ$, wird erst gegen 160° klar. Aus Chlf. + Ä. kristallisieren wasserfreie Warzen vom F. $176-177^\circ$. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt blaue, beim Verd. verschwindende Fluorescenz. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +151,0^\circ$ (in absol. A.; $c = 1,0196$). Gibt mit Hydrocuprean und Desoxyhydrocuprein starke Depression des F. Beim Überschichten der Lsg. in NaOH mit schwachem Bromwasser entsteht ein olivgrünlichgrauer Ring, beim Mischen Trübung, die nach Zusatz von mehr Bromwasser verschwindet und einer grünlichgelblichen Farbe Platz macht, wobei blaue Fluorescenz auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1189—1204. 11/6. [11/3.] Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankh.) RICHTER.

A. Goris und Ch. Vischniac, Über die Alkaloide des Baldrians. Die Unterres. der Vff. bestätigen die wenig beachteten Angaben von WALISZEWSKI (Union pharm. 34. 251) und CHEVALIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 154; C. 1907. I. 651) 5 kg wss. Extrakt aus 40 kg frischer Baldrianwurzel wurden mit 5 kg 10%ig. Sodalg. verrieben und 4 mal mit einem Gemisch von 4 Tln. Ä. und 1 Tl. Chlf. ausgeschüttelt; die in Ä.-Chlf. übergegangenen Alkaloide wurden durch wiederholtes Lösen in 2%ig. HCl und Ausschütteln der mit K_2CO_3 übersättigten Lsg. gereinigt und schließlich durch Behandlung mit Ä. allein getrennt; in Lsg. geht *Chatinin*, im Rückstand bleibt in Chlf. l. *Valerin*. 1 kg frischer Wurzeln enthält ca. 0,1 g Alkaloide, die zu $\frac{3}{4}$ aus *Chatinin* bestehen. *Hydrobromid*, *Sulfat*, *Nitrat* und *Chloroplatinat* des *Chatinins* sind amorph. Das Hydrochlorid zers. sich bei 100° und schm. bei 115° (Block MAQUENNE). Pikrat, F. $97-98^\circ$. Beim Umkrystallisieren der Salze entsteht ein schwarzes Harz, dessen Herkunft noch nicht festgestellt werden konnte. Die therapeutische Wrkg. der Baldrianwurzel scheint nicht auf diesen Alkaloiden zu beruhen, deren Wrkg. nach BUSQUET nur schwach ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1059—61. 25/4. [18/4.*]) RICHTER.

Y. Asahina und A. Fujita, Notiz über einige Anemoninderivate. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (vgl. ASAHINA, Arch. d. Pharm. 253. 590; C. 1918. I. 740) fanden Vff. die bei Darst. des Dihydroanemonins in kleiner Menge auftretende Substanz vom F. 98° identisch mit *Anemonolsäuredimethylester*. Sie entsteht haupt-

sächlich, wenn die Red. des Anemonins in $\text{sd. CH}_2\text{-OH}$ ausgeführt wird. Reduziert man in sd. A. mit Na-Amalgam und Essigsäure, so entsteht eine kristallinische Substanz vom F. 142° , die Vf. *Isotetrahydroanemonin* nennen, u. der sie vorläufig



nebenstehende Konst. zuschreiben; sie entsteht auch durch Red. von Dihydroanemonin. — Erwärmen von *Anemonindihydrobromid* mit entwässertem Na-Acetat führt zu Anemonin, dessen Tetramethylierung danach in jenem unverändert geblieben sein muß. — Katalytische Red. von *Turan- α,α' -dipropionsäure*

mit H_2 in Ggw. von Pt liefert statt des erwarteten Tetrahydrobutanderiv. hauptsächlich *Sebacinsäure*, daneben in kleiner Menge eine Säure vom F. 113° , Mol.-Gew. (durch Titration) = 218° (*Tetrahydrofuran- α,α' -dipropionsäure?*). — *Dibenzaldihydroanemonin*, farblose Blättchen, F. 225° . — *Difuraldihydroanemonin*, dunkelgelbe Blättchen, F. 222° . — *Anisaltetrahydroanemonensäure*, gelbe Blättchen, F. 160° . (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 70. 1–2. April.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

Reinhold Fürth, *Über die Anwendung der Theorie der Brownschen Bewegung auf die ungeordnete Bewegung niederer Lebewesen*. Vf. zeigt rechnungsmäßig, wie man eine Klasse von Bewegungen studieren kann, die eine Art Mittelstellung zwischen den völlig ungeordneten und den geordneten Bewegungen einnehmen. Er kommt so zu Schlüssen quantitativer Art über die Bewegung niederer Lebewesen. Die weitere Unters. des großen vorliegenden Materials nach der von ihm angegebenen Formel glaubt Vf. den Biologen überlassen zu sollen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 184. 294–99. 10/11. [30/1.] 1920. Prag, Physik. Inst. d. Deutsch. Univ.) BYK.

Frederick Gowland Hopkins, *Über einen selbstoxydierbaren Bestandteil der Zelle*. Aus Hefe, dann auch aus Muskelsubstanz und Säugetierleber konnte ein Dipeptid isoliert werden, das für die Nitroprussidrk. der tierischen Gewebe verantwortlich und mit den Eigenschaften des von DE REY PILHADE angenommenen *Philothions* ausgestattet ist. Es besteht aus *Glutaminsäure* und *Cystein* in noch nicht bestimmtem Verhältnis. Es ist autoxydabel und wirkt, je nachdem der Cysteinteil in Sulfhydryl- oder in Disulfidform reagiert, unter wechselnden Bedingungen als H- oder O-Acceptor, kann daher unter Bedingungen, wie sie in den Geweben auftreten, reduziert oder oxydiert werden. Obwohl in den Geweben nur in geringer Konz. (0,01–0,02% der frischen Substanz) enthalten, scheint ihm so gut wie sämtlicher organisch gebundener Nichteisweiß-S der Zelle anzugehören.

Zur Darst. werden h. wss. Hefenextrakte teilweise mit verd. NaOH neutralisiert, doch so, daß die Lsg. gegen Lackmus deutlich sauer bleibt und mit Bleizucker völlig ausgefällt. Der Nd. wird zerrieben und mit k. $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 ausgezogen, bis der letzte Extrakt keine Rk. mehr mit Nitroprussidnatrium gibt, die Lsg. mit Uranylacetat bis zu dessen Vorwiegen versetzt, dann mit h. gesättigter Ba(OH)_2 -Lsg., solange dadurch noch Nd. entsteht, abgesaugt, mit einem geringen Überschuß von H_2SO_4 versetzt und nach abermaliger Filtration mit saurer Mercurisulfatlsg. gefällt. Nach Zers. dieses Nd. mit H_2S wird die erhaltene Lsg. mit H_2SO_4 auf ca. $\frac{1}{2}$ -n. Acidität gebracht u. mit Phosphorwolframsäure versetzt, wobei bei genügender Verd. das Dipeptid in Lsg. bleibt, die mit Ba(OH)_2 vom Überschuß des Fällungsmittels, dann wieder mit H_2SO_4 von Ba befreit, worauf die Fällung mit Mercurisulfat (jetzt rein weißer Nd.) und die Zers. des Nd. mit H_2S wiederholt wird. Weitere Reinigung kann über das Cu- oder das Pb-Salz erfolgen. (Biochemical Journ. 15. 286–305. [9/3.] Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

A. C. Chibnall und **S. B. Schryver**, *Die Isolierung von Eiweißkörpern aus Blättern*. (Vorläufige Mitteilung.) Kohlblätter wurden mit W., das mit Ä. gesättigt war, extrahiert, die opalescente Fl. abgepreßt und der Ä. im Luftstrom verjagt. Beim Erwärmen auf 40–60° setzte sich ein flockiger, grünlicher Nd. ab, von dem abdekantiert wurde; dann wurde der Nd. mit A. im Ä. gewaschen und getrocknet. Aus dem so erhaltenen Pulver konnten Lipoide und grüne Farbstoffe durch Extraktion mit Ä. im SOXHLETSchen App. entfernt werden. Auf diese Weise wurden aus 70 kg Kohlblättern 200 g eines grauen Pulvers gewonnen, das 11% N enthielt; ein Teil war in verd. Alkalien l., ein anderer nicht; der in Alkali unlösl. Teil enthielt 12% N und sehr geringe Spuren P; aus der alkal. Lsg. konnte mit Mineralsäuren eine amorphe Substanz gefällt werden, die 11% N, 0,7% P und vielleicht kleine Mengen Nucleoprotein enthält. — Bei dem Verf. spielt der Zusatz von Ä zu dem W. eine große Rolle, weil durch den Ä. die Oberflächenspannung des W. herabgesetzt wird, und so in W. unll. Prodd. in kolloidaler Form aus den Geweben herausgelöst werden können. (Journ. of Physiol. 54. XXXII bis XXXIII. 7/12. [10/7.] 1920.)

ARON.

Karl Boresch, *Phykoerythrin in Cyanophyceen*. Vf. konnte an *Phormidium Retzii* (Ag) Gom. var. *nigroviolacea* Wille neben dem Phykocyan das ausgedehnte V. von Phykoerythrin nachweisen. Die beiden Komponenten lassen sich aus wss. Lsg. sehr schön bei langsamem Filtrieren dadurch trennen, daß das Phykoerythrin von dem Filtrierpapier stärker adsorbiert wird. Seine reine Lsg. ist intensiv rosa gefärbt, fluoresciert orangefarben und hat ein Absorptionsmaximum zwischen D und E. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. 93–98. 23/3. 1921. [4/12. 1920]. Prag, Pflanzenphysiol. Inst. d. Dtsch. Univ.)

SCHMIDT.

Y. Murayama und **T. Itagaki**, *Über die Bestandteile der Wurzel von Rumez crispus L. var. japonicus Makino*. Die getrocknete Wurzel enthält 0,12% *Frangulaemodin* u. 0,5% *Chrysophansäure*, teils frei, teils an Zucker gebunden. Das Emodin, C₁₅H₁₀O₆, hatte F. 250–252°. (Journ. Pharm. Soc. Japan. 1921. Nr. 70. 1. April.) Sp.

Gabriel Bertrand und **Arthur Compton**, *Über eine merkwürdige, durch Altern verursachte Veränderung der Amygdalinase und Amygdalase*. Die beiden Diastasen verlieren im Laufe von 10 Jahren etwa 1/3 ihrer Aktivität. Die optimale [H] nimmt gleichzeitig zunächst rasch, dann langsamer zu, und zwar schlägt dabei die Rk. des Mediums gegen Phenolphthalein von alkal. in sauer um. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 229–37. 20/4. [23/2].)

RICHTER.

J. B. Carracido und **A. Madinaveitia**, *Chemisches Studium der Salicaria*. *Lytrium Salicaria* wird in einigen Ländern als Antidiarrhoicum verwendet. Die Pflanze enthält 1,4% Invertzucker. Alkaloide wurden nicht gefunden, dagegen 0,026% *Cholin*. Auf getrocknete Substanz sind 1,2% K und 2,5% Na enthalten. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 19. 148–51. [März.] Madrid Labr. de Quimica Biológica.)

A. MEYER.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Saathaut. XI: Über die Saathaut der Solanaceen*. Fortsetzung der Beschreibung. (Vgl. Pharm. Weekblad 58. 788; C. 1921. III. 233.) (Pharm. Weekblad 58. 815–24. 11/6.)

GROSZFELD.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Arthur Harden und **Francis Robert Henley**, *Die Salzwirkung bei der alkoholischen Gärung*. (Vgl. Biochemical Journ. 15. 175; C. 1921. III. 233.) In Bestätigung der Angaben von MEYERHOF (Ztschr. f. physiol. Ch. 102. 185; C. 1918. II. 838) wurde festgestellt, daß wie überschüssiges Phosphat auch Alkalichloride und -sulfate die Höchstgeschwindigkeit der Vergärung von Glucose und Fructose durch Hefesaft

oder Zym in Ggw. von Phosphat u. die Schnelligkeit, mit der jene erreicht wird, herabsetzen. Dabei ist der Einfluß der Sulfate größer als derjenige der Chloride. Dieser Einfluß erstreckt sich auf die Wrkg. der Hexosephosphatase, nicht aber auf diejenige der Carboxylase. Während die Wrkg. überschüssiger Phosphate durch Zusatz von Acetaldehyd erheblich vermindert werden kann, ist dies bzgl. der Wrkg. von Sulfat nicht der Fall. (Biochemical Journ. 15. 312—18. [15/3.] LISTER Inst.) SPIEGEL.

K. George Falk und Grace Mc Guire, *Untersuchungen über Enzymwirkung. XIX. Die sucrolytischen Wirkungen der Banane.* (Vgl. XVI. HUTTON-FRANKEL, Journ. Biol. Chem. 32. 395; C. 1921. I. 683. XVII. FALK, MC GUIRE u. BLOUNT, Journ. Biol. Chem. 38. 229; C. 1920. III. 598.) Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, aus unreifen und reifen Bananen sucrolytische u. amylolytische Enzyme zu gewinnen. Für Ggw. der letzten konnte kein entscheidender Beweis erbracht werden. Dagegen wurden aus reifen Bananen Saccharasepräparate in l. und unl. Form erhalten, auch Bedingungen für die Umwandlung jener Form in diese gefunden. Bzgl. des Optimums der [H] und der Zeitverhältnisse ihrer Wrkg. verhalten sich die Präparate aus Bananen üblich wie solche aus Hefe u. Kartoffeln. (Journ. Gen. Physiol. 3. 595—609. 20/5. [3/2.] New York, ROOSEVELT Hosp.) SP.

A. Luger, *Über die Wirkung metallischen Kupfers und Silbers auf Diastase. Ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten oligodynamischen Phänomene.* (Vgl. Med. Klinik 16. 1239; C. 1921. III. 193.) Durch Kontakt mit blankem Kupfer oder Silber oder mit W., das durch längeres Stehen in Gefäßen mit solchen Metallen „oligodynamisch“ geworden war, geschädigte Takadiastase konnte durch Einw. von komplexbildenden Salzen (KCN, $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$, K_2S , NaCl) wieder wirksam werden. (Biochem. Ztschr. 117. 153—60. 10/6. [18/2.] Wien, II. med. Univ.-Klin.) SPIEGEL.

Charles O. Appleman und S. V. Eaton, *Bestimmung des Einflusses der klimatischen Temperatur auf die Reifungsprozesse im süßen Korn.* Nach den Unterss. der Vf. scheint während des Reifungsprozesses des Süßkornes (türkischen Weizens) die Umwandlung des Zuckers in Stärke nach dem Gesetze von VAN'T HOFF-ARRHENIUS zu verlaufen. (Vgl. Journ. Agricult. Research 17. 137; C. 1921. I. 222.) Es ist daher innerhalb eines weiten Temperaturintervalles möglich, die Dauer des Reifungsprozesses mit guter Annäherung zu berechnen und daher die günstigste Erntezeit der Süßkörner im voraus zu bestimmen. (Journ. Agricult. Research 20. 795—805. 1/3. Maryland, Agric. Exper. Station.) BERJU.

W. Wächter, *Das Wurzelwachstum der Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasserverhältnisse.* Fortsetzung der früher (vgl. Mitt. a. d. Landesanst. f. Wasserhygiene 1916. 206; C. 1916. II. 149) beschriebenen Unterss. Das Wurzelwachstum einer Reihe von Bäumen (*Pinus silvestris*, *Robinia pseudacacia*, *Betula verrucosa*, *Pirus malus*, *Prunus avium*, *Acer dasycarpum* und *Negundo*, *Quercus pedunculata*, *Larix decidua*, *Picea excelsa*) wird beschrieben. Die angeführten Bäume scheinen sämtlich das Grundw. nach Möglichkeit für die Wasserversorgung auszunutzen. (Mitt. a. d. Landesanst. f. Wasserhygiene 1921. 80—100. Berlin-Dahlem.) BO.

Clarence F. Korstian, Carl Hartley, Lyle F. Watts and Glenn G. Hahn, *Beseitigung der Chlorose der Coniferen durch Besprengung mit Ferrosulfat.* 1 $\frac{1}{2}$ ig. Lsg., in Zwischenräumen von 10 Tagen angewandt, zeigte gute Erfolge, bei 2 $\frac{1}{2}$ ig. Lsg. trat Schädigung der Pflanzen auf. Zwischen den durch Behandlung des Bodens mit HCl gefundenen Mengen von Ca und Carbonaten und dem Auftreten der Chlorose wurden keine Beziehungen gefunden. (Journ. Agricult. Research 21. 153—71. 2/5. Forest Service und Bureau of Plant Industry.) BERJU.

Ivan C. Jagger, *Bakterielle Blattfleckenkrankheit des Selleries.* Die durch *Pseudomonas apii* n. sp. verursachte Krankheit kann durch Besprengung mit

Bordelaiser Brühe beseitigt werden. (Journ. Agricult. Research 21. 185—188. 2/5. Bureau of Plant Industry.)

BERJU.

A. Goris, Die Bedeutung der Glucoside in der Biologie. Die Betrachtung der festgestellten Tatsachen über B. der Glucoside in den Pflanzen, ihre örtliche Verteilung, Verss. in der Pflanzenernährung führen Vf. dazu, sie als Abfallprodd. zu betrachten, mittels deren die Pflanze gewisse Prodd. der eigenen Zelltätigkeit wie auch etwa zugeführte Stoffe beseitigt. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 337—42. 15/6.)

SPIEGEL.

A. Trillat, Einfluß des Verteilungszustandes von bakterienhaltigem Tröpfchen auf die Beimpfung von Nährböden. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 339; C. 1921. III. 114.) Druckfehlerberichtigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 628. 7/3.)

BOBINSKI.

G. Truffaut und N. Bezssonoff, Zunahme der Zahl des Clostridium Pastorianum (Winogradski) in teilweise durch Calciumsulfid sterilisiertem Boden. In Erde, die mit CaS (15 %) und MgCO₃ (4,5 %) in Mengen von 6,60 g auf 1 kg teilweise sterilisiert wurde, findet man nach 8 Tagen durch Aussaat in Glucose-Agarröhren eine Vermehrung an Clostridium im Verhältnis 8:3 gegen unbehandelte Erde. Nach 16 Tagen ist das Verhältnis 2:1. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1319 bis 1322. 13/5.)

A. MEYER.

H. Braun und C. E. Cahn-Bronner, Über die synthetischen Fähigkeiten pathogener Bakterien und ihr biologisches Verhalten unter einfachen Ernährungsbedingungen. III. Mitteilung. Die Bedeutung des Stoffwechsels für die Entbehrlichkeit oder Unentbehrlichkeit des Sauerstoffes. (II. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 196; C. 1921. III. 234.) Wie früher gezeigt wurde, vermag der Paratyphus B-Bacillus im Milchsäure-NH₃-Nährboden nur noch aerob zu gedeihen, was auf die gesteigerten energetischen Ansprüche des Stoffwechsels zurückgeführt wird. Es wird nun geprüft, welche organischen Verbb. erforderlich sind, um den freien O₂ entbehrlich zu machen. Aliphatische oder aromatische Aminosäuren genügen hierzu nicht, auch nicht, wenn sie unter aeroben Verhältnissen zur Deckung des Energiebedarfs dienen können, und auch nicht in Kombinationen, wohl aber Zusatz von 2% oder besser 5% Pepton (WITTE oder CHAPOTEAUT) oder Erepton, ferner von 0,5% Tryptophan + 1% Traubenzucker (dieser ist für sich auch unwirksam). Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für die NH₃ nicht assimilierenden Stämme von Typhus- und SHIGA-KRUSESchen Dysenteriebacillen, sowie für Paratyphus A-Bacillen. Der Unterschied dieser Gruppe und des Paratyphus B. bzgl. des Ernährungsbedarfs unter aeroben Verhältnissen fällt also unter anaeroben fort. — Als Scheinaerobiose wird das Vermögen des *Pyocyanus* bezeichnet, in gewissen Nährböden bei Ggw. von Nitrat anaerob zu gedeihen, weil er hier tatsächlich durch Red. des Nitrats sich den nötigen O beschafft. Dies gelingt nicht im Milchsäure und Nitrat enthaltenden Nährboden, wohl aber bei Zusatz von NH₃ und Asparaginsäure. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 380—92. 28/6. Frankfurt a. M., Hygien. Univ.-Inst.)

SPIEGEL.

Walther Frieber, Über Selbstbereitung von bakteriologischer Peptonlösung und über Trypsinbouillon zur Prüfung auf indolbildende Bakterien. Gewässertes, weißes, von Hand abgepresstes Fibrin wird in Flaschen zu etwa 1/3 des Volumens gefüllt, pro Liter Flascheninhalt mit 3—5 g Pepsinpulver und so viel W. mit 10 cem HCl (D. 1,19) pro Liter, daß noch tüchtiges Durchschütteln möglich bleibt, versetzt. Unter täglich mehrmaligem Schütteln und Ersatz der zunächst abnehmenden Flüssigkeitsmenge durch die wie oben verd. HCl, nötigenfalls Zugabe von ein wenig ca. 5%ig. HCl bleibt das Gemisch ca. 10—14 Tage bei Zimmer- oder Bruttemp. Dann wird die Lsg. vom Bodensatz unter Vermeidung der oberflächlichen Fetteilchen abgehebert. Die so gewonnene Stammlsg. kann durch Zusatz von 1% Chlf. ab-

Überschichtung mit Toluol monatelang haltbar gemacht werden, wird zur Herst. der ca. 1%ig. Peptonlg. etwa 3-fach mit W. verd., mit ca. 5%ig. NaOH-Lsg. lackmusneutral gemacht (grobflockiger Nd.) und gekocht. Aus dieser Lsg. gewinnt man *Trypsinbouillon*, wertvoll für Prüfung von Bakterien auf Indolb., indem man auf 1 Liter 5 g LIEBIGS Fleischextrakt, 5 g NaCl, 7 ccm n. Sodalsg. über den Lackmusneutralpunkt zusetzt, aufkocht, nach Abkühlen auf 40° und Zusatz von 0,2 g Trypsin-GÄBLER, 10 ccm Chlf. und 5 ccm Toluol tüchtig schüttelt, 24 Stdn. im Brutschrank andaut, durch feuchtes Filter gießt, 4-fach mit physiologischer NaCl-Lsg. verd. und in Röhrechen sterilisiert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 424 bis 427. 28/6. Frankfurt a. M., Städt. Hygien. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

Fritz Bramigk, Peptonseibstbereitung. Blutfibrin aus 1 Eimer Schlachtblutgerinsel wird nach gutem Auspressen mit 3 Litern W. + 15 ccm konz. H_2SO_4 über Nacht behandelt, dann nach Ausdrücken in auf ca. 50° erwärmte Lsg. von 3 Litern W. + 18 ccm konz. H_2SO_4 gebracht u. mit einer auf 35° erwärmten Digestion der Schleimhaut zweier Schweinemägen mit 1 Liter W. + 8 ccm H_2SO_4 versetzt. Bebrütung 48 Stdn. unter häufigem Umrühren bei 37°, Kolieren, Aufkochen, mit NH_3 oder $Ba(OH)_2$ neutralisieren, im zweiten Falle bis zur Klärung kochen und mit H_2SO_4 bis zu ganz schwach saurer Rk. versetzen. Filtrierte Lsg. eindampfen (Vakuum oder auch offene Schale, in welchem Falle der verbleibende Sirup in Fäden ausgezogen und im Exsiccator getrocknet wird) oder die Lsg., deren Gehalt an Pepton durch Eindampfen einer Probe bestimmt ist, direkt zur Herst. der Nährböden benutzen. Das so gewonnene Pepton hat sich als dem WITTEschen gleichwertig erwiesen. — Aus der gewonnenen Peptonlg. hat Vf. ähnlich, wie FRIEBER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 424; vorst. Ref.) ein zur Prüfung auf Indolb. geeignetes *Pepsin-Trypsinpepton* hergestellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 427—32. 28/6. Jena, Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, Über die Natur des Bakteriophagen. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 339; C. 1921. I. 740) Als Beweis dafür, daß die bei Aussaat frisch hergestellter Mischungen von Bakterienkultur und Autolyat auf Agar auftretenden klaren Höfe von je einem Keim des Bakteriophagen ausgehen, kann die Beobachtung dienen, daß die Anzahl solcher Höfe annähernd die gleiche ist, wenn man von ganz verschiedenen keimreichen Emulsionen SHIGAScher Bacillen und stets gleicher Menge Bakteriolyat ausgeht. (C. r. soc. de biologie 84. 903—9. 21/5.*) SPIEGEL.

R. Bruynoghe, Zur Heilung der gegen das bakteriophage Prinzip resistent gewordenen Keime. Die Elemente der gegen die Wrkg. des Bakteriophagen resistent gewordenen Kulturen können sowohl das Vermögen zu dessen Erzeugung als auch die Widerstandsfähigkeit gegen seine Wrkg. wieder verlieren, sowohl spontan, wenn sie dem Einfluß des Bakteriophagen entzogen sind, als auch in seiner Ggw., wenn sie in Ggw. von antilytischem Serum gezüchtet werden (dies gelingt beim SHIGASchen, wenn überhaupt, schwerer als beim D'HERELLEschen Bacillus). Auch n. Kaninchenserum kann bis zu einem gewissen Grade die Umwandlung bewirken. (C. r. soc. de biologie 85. 20—23. 4/6. [28/5.*] Louvain, Inst. de Bactériol.) SPIEGEL.

André Gratia, Die übertragbare Autolyse des Staphylococcus und die koagulierende Wirkung der autolysierten Kulturen. Auch gegen den Staphylococcus ließ sich bei gemeinsamer Züchtung mit Colibacillen ein von Kultur zu Kultur übertragbares, filtrierbares lytisches Virus erzeugen, wobei erhebliche Unterschiede der Empfindlichkeit nicht nur zwischen verschiedenen Stämmen, sondern auch zwischen Individuen derselben Kultur bestehen. Ein aus autolysierter Staphylokokkenkultur durch sterile Filtration gewonnenes Filtrat besaß noch die koagulierende Wrkg. auf Oxalatblut, die Vf. bei Staphylokokken früher festgestellt hat. (C. r. soc. de biologie 85. 25—26. 4/6. [28/5.*] New York, ROCKEFELLER Inst. for med. Res.) SPIEGEL.

Froilano de Mello, *Mitteilung über drei Hefearten des Acajousaftes, aus der Frucht von Anacardium occidentale.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 584; C. 1921. III. 47.) Der Saft, in Portugiesisch-Indien zur industriellen Gewinnung von A. verwendet, enthielt drei verschiedene neue Hefearten, die als *Endomyces anacardii*, *Parasaccharomyces giganteus* und *Atelo saccharomyces moachoi* beschrieben werden. Alle drei vermögen Glucose, Lävulose u. Saccharose zu vergären. (C. r. soc. de biologie 84. 997. 28/5. [14/5.*] Nova-Goa [Portug. Indien], Medizin-schule.) SPIEGEL.

James M. Sherman und Roscoe H. Shaw, *Gemeinsame Wirkung von Bakterien bei der Propionsäuregärung.* An anderer Stelle (J. Bact. 6) beschreibt SHERMAN ein *Bact. acidi propionici* ($\bar{\alpha}$) als wesentliche Ursache der „Augen“ und des charakteristischen Geschmacks im Schweizerkäse. Die Mengen der durch diesen Organismus in einer Nährlsg. mit 5% Lactose, 1% Pepton bei Überschuß von CaCO_3 gebildeten Propionsäure werden erheblich gesteigert durch gleichzeitig anwesende andere Bakterien (*Streptoc. lacticus*, *Lactobacillus casei* und nicht näher charakterisierte, Lactose nicht vergärende Kulturen). (Journ. Gen. Physiol. 3. 657 bis 658. 20/5. [13/1.] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Peter Masncol, *Mitteilung über den Einfluß von Aminosäuren auf das Wachstum von Tuberkelbacillen.* Aminosäuren (0,3%) beschleunigen das Wachstum von Tuberkelbacillen und erhöhen die Ernte an Bacillen. Das angewandte Präparat war reich an P, der für den Aufbau der Tuberkelbacillen (Nucleoproteine, Lecithinproteine) von Bedeutung ist. Ob das Glycerin des Nährbodens ausgenutzt wird, ist zweifelhaft; der osmotische Druck der Glycerinbacillen ist 3-mal so groß wie der gewöhnlicher Bouillon. Vielleicht liegt hierin der Grund für die wachstumsfördernden Eigenschaften der Glycerinbouillon. (Journ. of laborat. and clin. med. 6. 96—98. 1920. Glenolden [Pa.], Mulford Biol. Lab.) SELIGMANN.**

John A. Kolmer, Luther C. Davis und Rudolph Jager, *Der Einfluß des Chaulmoograöls auf den Tuberkelbacillus.* Im Gegensatz zu WALKER u. SWEENEY (Journ. of infect. dis. 26. 238; C. 1921. I. 158), die allerdings mit den Na-Salzen der Fettsäuren arbeiteten, konnten Vff. selbst mit unverd. Chaulmoograöl keine schädigende Wrkg. auf Tuberkelbacillen erreichen. Auch prophylaktische und therapeutische Verss. an Meerschweinchen blieben ergebnislos, nur blieb bei gleichzeitiger Injektion von Öl und Bacillen die Erkrankung auf die regionären Drüsen beschränkt. (Journ. of infect. dis. 28. 265—69. Philadelphia, Dermatol. res. Lab.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 543—44. Ref. SCHLOSSBERGER.) SPIEGEL.

J. Snapper, *Die Zersetzung von Blut und Blutfarbstoff durch Cholera- und Tor-Vibrionen.* In dem Hofe um eine Cholerakultur auf Blutagarplatte wie in der Kultur selbst entsteht Hämatin, in dem Hofe um El Tor-Vibrionenkultur höchstens eine Spur davon. Dieser Hof wird durch Hämolyse u. Diffusion des freigewordenen Blutfarbstoffs durch die ganze Platte hin gebildet, in der Kultur selbst entstehen im Gegensatz zur Cholerakultur anorganisches Fe enthaltende Verbb. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 86. I. Abt. 396—405. 28/6. 1921. [Mai 1918.] Amsterdam, Inst. f. trop. Hygiene.) SPIEGEL.

Seiji Morihana, *Versuche über die Dauer der Abschwächung des Milsbrandbacillus.* Die von BAIL (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 75. 159; C. 1915. I. 491) gezüchteten abgeschwächten Stämme zeigten meist noch nach 7 Jahren Mangel der Kapselb. und der Virulenz. Nur einer, durch Abschwächung bei höherer Temp. gewonnen, hatte wieder ein gewisses Kapselbildungsvermögen und Infektiosität erlangt, ohne daß sich eine Ursache dafür angeben ließe. Die ersten vermochten beim Meerschweinchen keine Immunität hervorzurufen, der letzte eine so gut wie absolute. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 405—14. 28/6. Prag, Hygien. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Y. Uohimura, *Experimentelle Untersuchungen zur Biologie des Rauschbrandbacillus*. Der Rauschbrandbacillus läßt sich durch seine morphologischen u. kulturellen Merkmale sicher erkennen u. auch von anderen, nahestehenden Anaerobiern, wie z. B. dem Bacillus des malignen Ödems, deutlich abgrenzen. Unter 15 untersuchten Rauschbrandstämmen haben 11 alle typischen Merkmale des echten Rauschbrandbacillus gezeigt. Von den 4 übrigen gehörten 2 dem Putrificustypus an, 2 andere mußten als Ödembacillen angesprochen werden. Die letzteren unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften von dem Rauschbrandbacillus: Sie wachsen regelmäßig in gewöhnlichem Agar und in Traubenzuckeragar, bilden in hochgeschichtetem Serumagar stets flockige, watteähnliche, aufgefaserte Kolonien und zeigen bei mkr. Betrachtung in Kulturen u. im Leberklatschpräparat mehr oder minder lange Fäden u. Ketten. Ein Stamm des *Bac. butyricus mobilis* entsprach ganz dem Verb. des Ödembacillus, nur daß er für Meerschweinchen keine Pathogenität besaß. Dem Bacillus des malignen Ödems steht die Kultur eines Stammes des *Bac. oedematiens* außerordentlich nahe. Ein Stamm des *Bac. butyricus immobilis* konnte als ein Vertreter des WELCH-FRAENKELschen Typus erkannt werden. Im Tiervers. riefen Rauschbrand- und Ödemstämmе etwa die gleichen Veränderungen hervor: hämorrhagisches Ödem mit Gasb. 2 von Pferden gewonnene Rauschbrandsera äußerten gegenüber der Infektion mit virulenter Kultur keine zuverlässige Schutzwrkg. Dagegen gab die aktive Immunisierung mit Hilfe ungiftiger, keimfreier Filtrate nach GRÄUB und ZSCHOKKE günstige Resultate. Die Unterss. haben keinen sicheren Anhaltspunkt dafür ergeben, daß als Erreger des spontanen Rinderrauschbrandes neben dem typischen Rauschbrandbacillus noch andere Anaerobier in Betracht kommen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 92. 291—320. 7/5. Bern, Inst. zur Erforsch. d. Infektionskrankh.)

BORINSKI.

S. Marbais, *Eingekapselte Bacillen und Indol, Artischocke und Neutralrot*. Durch Einw. von Kaninchenserum oder im Peritoneum der Maus zur Einkapselung gebrachte Bacillen ähneln dem gewöhnlichen wie dem unbeweglichen Colibacillus darin, daß sie Artischocke grün, Neutralrotagar gelb färben und in Peptonw. einen (dichten, rahmartigen) Ring bilden, erzeugen aber in diesem kein Indol. (C. r. soc. de biologie 85. 48—49. 11/6.)*

SPIEGEL.

S. Marbais, *Bacillus irreversus capsulatus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 48; vorst. Ref.) Im Harn eines an chronischer Urethrocystitis und Prostatitis Leidenden fand sich ein Kapselbacillus, der die Gruppen des FRIEDLÄNDERschen und des Colibacillus verbindet, unbeweglich, gramnegativ, Bouillon und Peptonw., in dem er Indol und einen dichten, rahmartigen Ring bildet, trübend, auf Agar je nach dessen Konz. in zwei verschiedenen Kolonieförmigkeiten auftretend. Er färbt Artischocke grün, Neutralrotagar mit oder ohne Glucose gelb, rötet in 24 Stdn. Lackmusagar bei Ggw. von Galaktose, Glucose, Glycerin, Lävulose, Maltose, Mannit u. Xylose, nicht bei Ggw. von Dulcit, Inulin, Lactose oder Saccharose, obwohl er auch dabei sehr gut gedeiht; nach 3 Tagen und weiterhin tritt keine Änderung der Rk. bei all diesen Zuckern mehr ein. Milch koaguliert der Bacillus nicht. Für Mäuse ist er pathogen. (C. r. soc. de biologie 85. 93—94. 18/6.)* SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Herbert Ernest Woodman, *Eine vergleichende Untersuchung der einander entsprechenden Eiweißstoffe in Kuh- und Ochsen Serum, in Kuhcolostrum und Kuhmilch durch die Eiweiß-Racemisierungsmethode*. (Vgl. DUDLEY u. WOODMAN, Biochemical Journ. 12. 339; C. 1919. I. 858.) Die Racemisationsrk. wurde in der Weise benutzt, daß die zeitlichen Kurven der Drehungsänderung in verd. Alkali unter bestimmten gleichmäßigen Bedingungen verglichen werden. So wurde Identität der Euglobuline und Pseudoglobuline aus Serum und Colostrum wahrscheinlich gemacht, die-

jenige der Globuline aus Kuh- und Ochsen Serum, sowie aus Colostrum bestätigt, auch die Identität des Albumins von Milch und Colostrum festgestellt. Dagegen zeigten sich Lactalbumin und Serumalbumin verschieden, es muß also jenes, ebenso wie das Caseinogen, durch einen besonderen synthetischen Vorgang entstehen. Zwischen Kuh- und Ochsen Serum fand sich kein Unterschied bzgl. der einzelnen Eiweißfraktionen. Die optischen Eigenschaften des Pseudoglobulins in Alkali werden durch Hitze gerinnung nicht verändert. (Biochemical Journ. 15. 187—201. [20/1.] Cambridge Univ., School of Agric.) SPIEGEL.

F. Micheli, *Über die klinische und biologische Bedeutung der Bence-Johnesschen Albuminurie*. Der bei einem Kranken mit Lymphosarkom und multiplen metastatischen Myelomen aus Harn und Blut dargestellte BENCE-JONESsche Eiweißkörper wirkte als Antigen in doppelter Weise, enthält demnach zwei Bestandteile, von denen einer (der geringere) serologisch mit n. Serumprotein übereinstimmt, der andere als spezifischer serumfremder Eiweißkörper, wahrscheinlich infolge krankhafter Störung der Knochenmarkstätigkeit entstanden, erscheint. (Haematologica 2. 1—46. Firenze, Ist. di Patol. spec. med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 420. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Tomihide Shimizu, *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Gehirns*. Im mit A. und Ä. extrahierten Trockenpulver von 35 kg Ochsenhirn wurden neben beträchtlichen Mengen *d-Milchsäure*, *Bernsteinsäure* und *Inosit an Aminosäuren* gefunden: Glykokoll 0, Alanin 0,24, Valin 0,13, Leucin 0,09, Isoleucin 0,09, Prolin 0,25, Phenylalanin 0,03, Glutaminsäure 0,10, Tyrosin 0,18 g, Histidin 0,19, Arginin 0,21, Lysin 0,70 g; ferner *Adenin* 2,42, *Guanin* 0,42, *Xanthin* 1,33 g, *Hypoxanthin* 0,18, *Kreatinin* 0,22, *Cytosin* 0,03, *Thymin-Uracil* 1,26, *Cholin* 0,57 und *Serin* 0,47 g. *Asparaginsäure* wurde qualitativ nachgewiesen. (Biochem. Ztschr. 117. 252—62. 10/6. [27/2.] Kioto, Kaiserl. Univ., Medizin.-chem. Lab.) SPIEGEL.

Hilgermann, Lauzen und Charlotte Shaw, *Bakteriologische und klinische Untersuchungsergebnisse bei Encephalitis lethargica*. II. In Fortsetzung der ersten Veröffentlichung (Med. Klinik 1920. Nr. 16) werden protozoenartige Gebilde beschrieben und abgebildet, die Vff. als Erreger der Krankheit ansehen. Verimpfung von in Na-Citrat-NaCl-Lsg. angereichertem Krankenblut auf Mäuse und Meerschweinchen rief ein charakteristisches Krankheitsbild hervor, bei dem die betreffenden Gebilde zwar vorhanden, aber anscheinend nicht vermehrt sind, und das vorwiegend auf Wrkg. von Toxinen zurückzuführen sein dürfte. Züchtungsvers. auf verschiedenartigsten Nährböden blieben erfolglos; die von anderen Seiten angegebenen Bakterienbefunde sind wohl durch die leichtere Ansiedlungsmöglichkeit pathogener Mikroorganismen im durch das eigentliche Virus schon geschädigten Organismus zu erklären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 415—21. 2 Tafeln. 28/6. Saarbrücken, Staatl. Inst. f. Hyg. u. Infektionskrankh. Sulzbach, Knappschaftskrankenh.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

A. G. Philips, R. H. Carr und D. C. Kennard, *Grünfütter anstatt antiseptischer Mittel zur Verhütung von Darmstörungen wachsender Kücken*. Beigabe von sprossendem Hafer als Grünfütter verhütet nach Fütterungsvers. der Vff. nicht faule Gärungen in den Därmen abgesperrter Kücken und die hierdurch verursachte große Sterblichkeit derselben. Nach Zusatz von 1 Teil 36%ig. HCl zu 35 Teilen Trinkw. und von Tabakspulver wird der Harnsäuregehalt der Faeces herabgesetzt, doch durch Tabakspulver das normale Wachstum schädlich beeinflußt. HCl, CuSO₄, 1:1400 und S. scheinen die Entw. der Kücken zu fördern. (Journ. Agricult. Research 20. 869—74. 1/3. Indiana Agric. Exper. Station.) BEERJU.

H. Steenbock, Mariana T. Sell und Mary V. Buell, *Fettlösliches Vitamin*.

VII. *Das fettlösliche Vitamin und die Gelbfärbung in tierischen Fetten nebst einigen Beobachtungen über seine Beständigkeit gegen Verseifung.* (VI. vgl. STEENBOCK u. BOUTWELL, Journ. Biol. Chem. 42. 131; C. 1920. III. 722.) Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. zeigen in Übereinstimmung mit bereits vorliegenden, daß jedenfalls kein direkter Zusammenhang zwischen dem V. gelber Farbstoffe und von fettl. Vitamin in Fetten besteht. Lobertran, der nur minimale Mengen Farbstoff hatte, besaß Vitamin in sehr hoher Konz. Der Vitamingehalt der Butter zeigt sich zwar abhängig von der Art der Fütterung, seine Schwankungen gehen nicht streng parallel denen des Farbstoffgehaltes, aber immerhin so weit, daß farbstoffarme Butter auch bzgl. des Vitamingehaltes verdächtig ist. Ähnliche Beziehungen bestehen bei Rinderfett. — Das fettl. Vitamin zeigte sich auch gegenüber starken Verseifungsverss. widerstandsfähig, so daß es auf diesem Wege ziemlich fettfrei gewonnen werden kann. (Journ. Biol. Chem. 47. 89—101. Juni. [12/4.] Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

Vitamine in Nahrungsmitteln. Bericht über den Stand der Vitamine, ihre Eigenschaften, die Einw. von Hitze und O als zerstörende Faktoren, den Vitamingehalt der wichtigsten Nahrungsmittel und die Wrkg. der Vitamine auf die menschliche und tierische Ernährung. (Chem Age 4. 690—92. 18/6.) GRIMME.

Ed. Richter, Systematisierung der Oxydation und Reduktion. Kurze Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten über die Oxydations- und Reduktionsvorgänge im Organismus unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten UNNAS. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 471—79. 30/4. Hamburg) BORINSKI.

E. G. Gross und H. Steenbock, Kreatinurie. II. Arginin und Cystin als Vorläufer von Kreatin. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 36. 265; C. 1919. I. 763.) Nach Verfütterung genügender Mengen Arginin ist beim Schwein die Kreatinausscheidung vermehrt. Man kann danach annehmen, daß die Kreatinurie nach Caseinfütterung größtenteils auf B. von Kreatin aus Arginin beruht, doch trägt zweifellos die Acidität durch die abgespaltene Phosphorsäure dazu als Reizmittel des Stoffwechsels bei. Cystinfütterung verursacht Kreatinurie nur, wenn die durch Oxydation des S entstehende H_2SO_4 nicht neutralisiert wird, während solche Neutralisation die Casein- und die Arginin-Kreatinurie nicht hindert. (Journ. Biol. Chem. 47. 33—43. Juni. [20/4.] Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

E. G. Gross und H. Steenbock, Kreatinurie. III. Die Wirkung von Schilddrüsenfütterung auf die Kreatinurie. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 33; vorst. Ref.) Fütterung mit Hammelschilddrüse ruft beim Schwein bei sonst N freier Kost deutliche Anregung der Kreatinb. hervor, noch deutlicher, wenn Kreatinvorläufer (Casein) aus exogenen Quellen zur Verfügung stehen. Vff. nehmen an, daß die B. des Kreatins in erster Linie vom Gleichgewicht zwischen Arginase und Arginin zerstörenden oxydativen Systemen abhängt, u. daß der Schilddrüsenstoff jene durch Beschleunigung der oxydativen auf Kosten der Arginase wrkg. anregt. In der Schilddrüsenfunktion wäre dann das variable Moment zu suchen, das den Unterschied zwischen Mann und Weib in der Rk. auf Eiweißfütterung bedingt. (Journ. Biol. Chem. 47. 45—52. Juni. [20/4.] Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

Tomihide Shimizu, Über das Schicksal einiger Polysaccharide im Verdauungskanal bei Säugetieren. Durch Kot (vom Hunde) können Inulin, Lichenin u. Hemicellulose ausgiebig zu Essig-, Propion- u. Buttersäure vergoren werden, wobei auch merkliche Mengen opt.-inakt. Milchsäure auftreten. Die Wrkg. verschiedener Bakterienarten, deren Mitwrkg. im Kote anzunehmen ist, weicht von der geschilderten insofern ab, als Bac. lactis vorzugsweise Essigsäure bildet, ferner ebenso wie Bac. proteus, Bac. subtilis und Bac. coli außer den oben erwähnten noch opt.-akt. Milchsäure (die ersten drei d-, der letzte l.-Säure). Einige Polysaccharide beeinflußten den Eiweißumsatz, was wohl auf Resorption der gebildeten Säuren zurück-

zuführen ist. (Biochem. Ztschr. 117. 227—40. 10/6. [27/2.] Kioto, Kaiserl. Univ., Medizin.-chem. Lab.) SPIEGEL.

Tomihide Shimizu, *Über die Spaltung von einigen Polysacchariden (Inulin, Lichenin und Hemicellulose) im Verdauungskanal bei Säugetieren.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 117. 227; vorst. Ref.) In Darm- und Pankreas-macerationen fanden sich keine Fermente, die die genannten Polysaccharide zu verflüssigen oder in Zucker zu spalten vermögen. (Biochem. Ztschr. 117. 241—44. 10/6. [27/2.] Kioto, Kaiserl. Univ., Medizin.-chem. Lab.) SPIEGEL.

Tomihide Shimizu, *Über den Einfluß einiger Polysaccharide (Inulin, Lichenin und Hemicellulose) auf den Eiweißumsatz.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 117. 227. 241; vorst. Ref.) Verss. am Hunde zeigten, daß durch Zugabe der genannten Polysaccharide zur Fleischnahrung die N-Ausscheidung verringert wird. Sie müssen daher im Verdauungskanal spaltbar und ausnutzbar sein. Doch bleibt vorläufig ungeklärt, in welchem Teile des Verdauungskanals, durch welche Agenzien oder Fermente die Spaltung erfolgt. (Biochem. Ztschr. 117. 245—51. 10/6. [17/2.] Kioto, Kaiserl. Univ., Medizin.-chem. Lab.) SPIEGEL.

Tomihide Shimizu, *Verhalten des Pyrrols im Tierkörper.* I. Mitt. Während nach KOBERT Pyrrol im Harn rein oder mit H_2SO_4 gepaart vorkommen soll, hat Vf. nach dessen Injektion beim Hunde und Kaninchen im Harn *Methylpyridin* (als Pt-Salz isoliert) nachgewiesen. (Biochem. Ztschr. 117. 266—68. 10/6. [27/2.] Kioto, Kaiserl. Univ., Medizin.-chem. Lab.) SPIEGEL.

Benjamin Schwartz, *Wirkung der X-Strahlen auf Trichinen.* In Verb. mit B. H. RANSON untersuchte Vf., ob durch Einw. von X-Strahlen die Abtötung der Trichinen im Schweinefleisch möglich ist. Durch Bestrahlung bei 180—722 Milli-ampere-minuten und 73 K.V. in einem Abstände von 25 cm wurde zwar eine Abschwächung der schädlichen Wrkg. der Trichinen im intestinalen Zustande, sowie deren Entwicklungsfähigkeit beobachtet, doch ist diese Wrkg. nicht stark genug, um die Bestrahlung als prophylaktisches Mittel empfehlen zu können. (Journ. Agricult. Research 20. 845—55. 1/3. Bureau of Animal Industry.) BERJU.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie.* (Januar bis März 1921.) Fortführung der Vierteljahrsberichte (vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 42. 281; C. 1921. I. 918) für den genannten Zeitraum. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 505—14. 25/6. Bonn.) SPIEGEL.

Moritz Oppenheim, *Vaselinoderma verrucosum.* (Eine durch unreine Vaseline verursachte Hauterkrankung eigener Art.) Das Vaselinoderma verrucosum ist eine durch unreine Vaseline auf der gesunden oder auch auf der des Epithels beraubten Haut Disponierter hervorgerufene Erkrankung eigener Art, die in Acanthose und Hyperkeratose ohne Entzündungserscheinungen besteht, einen typischen Verlauf hat, ohne dauernde Veränderung abheilt und sich von den bisher bekannten Schädigungen der Haut durch Vaseline durch das Fehlen von Pigmentierung, Comedonen und Follikulitiden unterscheidet. Das Vaselinoderma kann experimentell durch Einreibung gewisser Vaselinesorten bei Disponierten erzeugt werden, und zwar scheinen die härteren, einen höheren Paraffingehalt zeigenden, weißen Vaselinen dazu besonders geeignet zu sein. Es eignet sich daher zum Studium experimentell erzeugter Epithelreizungen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 272—87. 30/4. Wien, Wilhelmsspital.) BORINSKI.

Ludwig Hektoen und H. J. Corper, *Wirkung von Senfgas (Dichloräthylsulfid) auf die Antikörperbildung.* Nach intravenöser Einspritzung von Dichloräthylsulfid war bei Kaninchen und Hunden die Fähigkeit zur B. von Antikörpern (Lysinen, Präcipitinen, Agglutininen) gegen gleichzeitig oder später injiziertes Schaf- oder Rattenblut verringert. Die Substanz bewirkt bei Hunden, Meerschweinchen und Menschen erhebliche Verringerung der Leukocytenzahlen. (Journ. of infect. dis. 28.

279—85. Chicago, JOHN MC CORMICK Inst. f. infect. dis. Denver, Nat. Jewish Hosp. f. consumpt.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 544. Ref. FLURY.) Sp.

Tomihide Shimizu, *Verhalten des Phrenosins im Tierkörper*. Bei Fütterung eines Hundes mit Phrenosin oder nach dessen Injektion trat im Harn *Sphingosin* auf, das seinerseits, auf gleiche Arten (auch beim Kaninchen) beigebracht, unverändert ausgeschieden wird. Eine Einw. des Sphingosins auf den Zustand der Tiere, wie nach den Angaben THUDICHUMS zu erwarten war, wurde nicht beobachtet. (Biochem. Ztschr. 117. 263—65. 10/6. [27/2.] Kioto, Medizin.-chem. Lab. der Kaiserl. Univ.) SPIEGEL.

Georg Rosenow, *Über die Wirkung des Methylguanidins und Guanidins auf das isolierte Froschherz*. Methylguanidin (und Guanidin) wirkt an isolierten Froschherzen zwar dem Anaphylatoxin ähnlich, doch sind die für diastolischen Stillstand erforderlichen Konz. zu hoch, als daß sie auch nur annähernd beim parenteralen Eiweißabbau im Tierkörper erreicht werden könnten. Die Wrkg. des Methylguanidins kann deshalb nicht von Bedeutung beim Zustandekommen des anaphylaktischen Shocks sein. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 12. 263—68. Königsberg, Med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 541—42. Ref. TESCHENDORF.) SPIEGEL.

Mortimer Bye, *Benzylsuccinat. Vorläufige Mitteilung über seine Zusammensetzung, Herstellung, Eigenschaften und mögliche therapeutische Verwendung*. Herst. durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Benzylalkohol. Schöne, schneeweiße Kristalle, mit leichtem „Benzyl“-Geschmack, praktisch geruchlos. Benzylgehalt 61,08%. Wirksam bei Nausea und anderen Intestinalstörungen. Die Verb. ist praktisch ungiftig, wie an Tierverss. dargelegt wird. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 217 bis 218 1/3. 1921. [6/9.* 1920.] Detroit [Michigan], Wissensch. Lab. von FREDERICK STEARNS u. Co.) GRIMME.

Edward C. Mason und Carl E. Pieck, *Pharmakologische Untersuchung des Benzylbenzoats*. Am Hunde zeigte die Atmung nach 2 ccm 10%ig. Lsg. (intravenös) keine nennenswerte Änderung, nach 4 ccm war sie flacher, nahm der Blutdruck ab, und wurden die Pyloruskontraktionen schwächer; diese hörten nach 6 ccm auf (gleichzeitig Tod durch Atmungsstillstand). Auf den Tonus des Dünndarms wirkte die Lsg. nur schwach; große Dosen können diastolischen Herzstillstand hervorrufen. Wrkg. auf den Uterus ist sehr schwach, Zunahme des Drucks in der Lungenarterie gering, Erweiterung der Bronchiolen nicht nachweisbar. (Journ. of laborat. and clin. med. 6. 62—77. 1920. Cincinnati [Ohio], Univ. of Cincinnati med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 542. Ref. JOACHIMOGLU.) Sp.

Alfred Perutz und Erwin Taigner, *Beiträge zur experimentellen Pharmakologie des männlichen Genitales*. II. *Experimentell-pharmakologische Untersuchungen der peripher auf den Samenstrang wirkenden Mittel*. Mit Hilfe der von MAGNUS angegebenen Methode zur graphischen Registrierung der Dünndarmkontraktionen wurden am überlebenden Rattensamenstrang peripher wirkende Arzneimittel untersucht. *Physostigmin* und *Pilocarpin* regen die parasympathischen Endapp. an. Der Sympathicus führt zwei Fasern: a) eine fördernde, welche durch *Adrenalin*, *Cocain*, *Piluitrin*, *Tenosin* und wenig *Nicotin* gereizt, und b) eine hemmende, welche durch *Ergotoxin* und viel *Nicotin* erregt wird. Parasympathische Reizmittel sind außer *Physostigmin* und *Pilocarpin* das *Kotarnin* und die anderen *Opiumalkaloide*, die vielleicht auf das autonome Ganglienzellenzentrum wirken. *Atropin* wirkt auf den Pelvicus. *Papaverin* und *Mekonin* lähmen die glatte Muskulatur des Samenstranges. Ähnlich wie bei den Speichel- und Schweißdrüsen besteht beim Samenstrang kein pharmakologischer Antagonismus zwischen Sympathicus und Parasympathicus. (Arch. f. Dermat. u. Syphilia 131. 316—28. 30/4. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BOBINSKI.

Ernst Friedrich Müller, *Ein Beitrag zur histologischen Veränderung der Haut*

nach intracutanen Einspritzungen unspezifischer Eiweißstoffe. Kurze Zeit nach der Injektion verschiedenartiger eiweißhaltiger Substanzen findet eine leukocytaire Einwanderung in das getroffene Gewebe und in das Unterhautfettgewebe statt. In einem Fall, in dem Aolan gespritzt wurde, wurde das Auftreten einiger auffallend großer Zellen beobachtet. Aussehen und Entstehung derselben wird erörtert. Es wird angenommen, daß die phagocytierten Zellen und Zellteile als körperfremd auf das Gewebe gewirkt und damit die Mobilisation der beschriebenen Zellriesen, sowie ihre Entstehung aus der Bindegewebszelle angeregt hatten. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 237—43. 30/4. Hamburg. Pathol. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Friedrich Luithlen, *Über Kombination von Kolloid- und Organtherapie insbesondere in der Kosmetik.* Bei Erkrankungen an Ekzem, Acne, Pruritus wurden mit der angegebenen Behandlungsweise (Aderlaß und Eigenserum neben Organextrakten) gute Erfolge erzielt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 148—53. 30/4. Wien.) BORINSKI.

Walther Pick, *Acne und innere Sekretion.* Bei kombinierten Fällen von Acne vulgaris und Rosacea wurden durch Verabreichung von Keimdrüsensubstanz (*Horminum masculin.* und *femin.*, *Thelygan* und *Testogan*, teils in Tabletten, teils in Form subcutaner Injektion) gute Erfolge beobachtet. Es besteht demnach in diesen Fällen ein Zusammenhang mit Störungen der Pubertätsdrüsenfunktion (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 350—52. 30/4. Teplitz-Schönau.) BORINSKI.

Heinrich Loeb, *Über Adalinoxantheme.* Bericht über 8 Fälle, in denen nach Adalineeinnahme infolge Idiosynkrasie Dermatosen auftraten. In sämtlichen Fällen stellte sich das Adalinoxanthem erst nach wiederholtem und längerem Adalingebrauch ein, so daß eine kumulierende Wrkg. angenommen werden muß. Nach Aussetzen des Adalins bildeten sich Exanthem und Pruritus langsam zurück und waren innerhalb etwa 14 Tagen bis auf leichte Pigmentierung völlig verschwunden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 128—36. 30/4. Mannheim.) BORINSKI.

Luciano Limentani, *Beitrag zur Kenntnis des Stickstoffstoffwechsels und der Leberfunktion unter dem Einfluß des Chloroforms.* Nach Chlf.-Narkose fand sich bei Hunden in den ersten 3 Tagen Steigerung, dann kompensatorische Herabsetzung der Gesamt-N-Ausscheidung. Harnstoff-N ging herab, Amino-N schwankte unregelmäßig; Aminosäure-N (vom Vf. als Kriterium für die Beeinflussung der Leberfunktion betrachtet) war am Tage der Narkose herabgesetzt, am folgenden und weiterhin erhöht, Oxyproteinsäure-N vermehrt. (Biochim. e Terap. sperm. 7. 170—83. 1920. Modena, Univ.; ausf. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 504. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

George Graham, *Die Quelle der nach Atophan im Urin ausgeschiedenen Harnsäure.* Die vermehrt ausgeschiedene Harnsäure kann nicht nur aus dem Blute, sondern muß zum großen Teile aus dem W. der Körpergewebe stammen. (Quart. Journ. of med. 14. 10—18. 1920; ausf. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 505. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

v. Notthafft, *Beitrag zur Balsam- und innerlichen Desinfizientherapie bei akutem Tripper.* Vergleichende Unterss. einiger Balsamica und Ersatzpräparate (*Oleum Santali Indiae occident.* (Schimmel), *Gonorol*, *Kawa-Kawa* (Fluidextrakt), *Gonosan*, *Thyresol*, *Santyl*, *Allosan*, *Santal-Monal*, *Eumictine*, *Copaiva* und *Arrhovin*). Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Balsamica für den größten Teil der Tripperfälle entbehrlich sind; so für die akuten und chronischen, nicht komplizierten Tripper der vorderen Harnröhre, und die chronischen Tripper der hinteren Harnröhre. Bei Urethritis posterior, bezw. bei akutem gonorrhöischem Blasenkatarrh kommt ihnen sicher eine beruhigende Wrkg. zu. Auf die Vorsteherdrüsen- und Samenblasenerkrankungen haben die Balsamica nur insofern Einfluß, als sie den Prozeß in der hinteren Harnröhre und Blase beruhigen. Die genannten Wrkgg.

scheinen aber nur den Sandelholzpräparaten und dem Copaiyabalsam zuzukommen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 265—71. 30/4.)

BORINSKI.

Maurice C. Hall, *Tetrachlorkohlenstoff zur Entfernung parasitischer Würmer, besonders der Hakenwürmer*. Es wird die Verwendung von CCl_4 in Kapseln (0,3 cem pro 1 kg) zur Beseitigung von Hakenwürmern, Spulwürmern usw. empfohlen. Gegen Bandwürmer ist dieses Mittel nicht wirksam. (Journ. Agricult. Research 21. 157—75. 15/4. Bureau of Animal Industry.)

BERJU.

G. Klemperer, *Über eine Kombination von Solarson und Strychnin*. Es wird über gute Erfahrungen mit *Optarson* (0,01 Solarson + 1 mg Strychnin) berichtet. (Therapie d. Gegenwart 1921. März; Sep. v. Vf.)

BORINSKI.

Sahm, *Über den Einfluß der Jodkalibehandlung auf die Wassermannsche Reaktion*. KJ hat trotz fehlender spirilloccider Eigenschaft mindestens im Spätstadium der Lues einen erheblichen Einfluß, und seine Wrkg. darf nicht nur als rein symptomatisch bezeichnet werden. Es scheint im tertiären Stadium nicht nur das Hg zu übertreffen, sondern auch das Salvarsan in weitgehendem Maße ersetzen zu können. Von 63 Fällen trat bei 27 Fällen durch die KJ-Behandlung eine negative WASSERMANNsche Rk. ein. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 132. 34—41. 18/5. Königsberg, Univ. Poliklin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.)

BORINSKI.

W. Schönfeld, *Versuche am lebenden über den Übergang von Farbstoffen aus dem Blut in die Rückenmarkslüssigkeit und über den Übergang von Arzneimitteln aus der Rückenmarkslüssigkeit in das Blut, nebst Bemerkungen über die intralumbale Salvarsanbehandlung*. Farbstoffe, wie sie im *Argostavin* und *Indigocarmin* enthalten sind, treten bei intravenöser Zuführung in den bei der Therapie u. Diagnostik gebräuchlichen Dosen in die Rückenmarksl. nicht über. *Uranin*, per os in hohen Dosen gegeben, tritt sowohl bei syphilisfreien Fällen (in 30%) als auch bei Syphilis-kranken mit und ohne Liquorveränderungen (in 45%) in die Rückenmarksl. über. Bei allen Fällen mit Liquorveränderungen scheint der Übertritt häufiger zu erfolgen, bei Paralyse ist er die Regel. Der Zeitpunkt des Übertretens ist verschieden, bei Syphilis erfolgt er früher (bereits nach 1 Stde.) als bei Kranken ohne Syphilis (nach 3 Stdn.). Die Dauer der Uraninfärbung des Liquors kann sich auf eine Zeit bis zu 17 Stdn. erstrecken. Dafür, daß in die Rückenmarksl. eingeführte Stoffe nach kürzerer Zeit in das Blut übergehen können, ist das Rezidivieren eines Ag-Salvarsanexanthems nach intralumbaler Zuführung von Ag-Salvarsan ein klinischer Beweis. Die alleinige intralumbale Salvarsanbehandlung bei Erkrankung des Zentralnervensystems hat, solange man nicht die Dauer des Verweilens des eingeführten Mittels in der Rückenmarksl. kennt, nur eine untergeordnete Bedeutung. Es soll darum gleichzeitig intralumbal und intravenös behandelt werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 132. 162—77. 18/5. Würzburg, Univ.-Klin. f. Hautkrankh.)

BORINSKI.

Wienert, *Über die spirilloccide Wirkung der verschiedenen Salvarsanpräparate Alt-, Silber-, Neo-, Sublimatsalvarsan*. Ag-Salvarsan hatte kaum eine andere Wrkg. als Altsalvarsan, Neosalvarsan scheint sich von Altsalvarsan kaum zu unterscheiden, während die spirilloccide Wrkg. des HgCl_2 -Salvarsans etwas größer zu sein scheint. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 132. 483—86. 18/5. Königsberg, Univ.-Poliklin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.)

BORINSKI.

W. Scholtz und Willmer, *Die Dauererfolge der reinen Hg-Behandlung der Syphilis im Vergleich zu der kombinierten Salvarsan-Quecksilberbehandlung*. Während bei nur mit Hg behandelten Fällen nur 36,8% Heilungen nachweisbar waren, wurden bei der kombinierten Salvarsan-Quecksilbertherapie 90% erzielt. Ebenso zeigte sich bei der kombinierten Behandlung ein erheblich höherer Prozentsatz von Dauerheilungen nach einer Kur als bei der reinen Hg-Behandlung. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 132. 151—61. 18/5. Königsberg, Univ.-Poliklinik f. Haut- und Geschlechtskrankh.)

BORINSKI.

Stephan Rothman, *Über den Einfluß einiger dermatotherapeutischer Grundsubstanzen auf die insensible Wasserabgabe der Haut.* Unter Salbenbedeckung (Vaselineum album) sinkt die insensible Wasserabgabe auf die Hälfte der n. (40 bis 60%), unter Pasten (Pasta zinci cum amylo) um $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$. (22—33%); Kolloodium, in äth. Lsg. aufgetragen, drückt in eingetrocknetem Zustande die Verdunstung um 14—20% herab. Bei Streupulver (Amylum) und Gelatine konnte kein Einfluß beobachtet werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 181. 549—67. 30/4. Budapest, Allg. Poliklin.) BORINSKI.

W. Willamowski, *Über „Mitigal“, ein neues Krätzemittel.* Bericht über meist gute Erfahrung bei 284 Fällen. (Dermatol. Wchschr. 72. Nr. 8. 161—62. Breslau, Allerheil.-Hospital. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Heinrich Guthmann, *Über den Gehalt der Röntgenzimmerluft an Ozon und salpetriger Säure und über die Ursache der Röntgengasvergiftung (Ozonwirkung).* Die in der Röntgenzimmerluft enthaltenen Mengen salpetriger Säure üben keine schädigende Wrkg. aus. Die sog. Röntgengasvergiftung wird nach den Untersuchungen des Vf. hervorgerufen durch die darin vorhandenen großen Ozonmengen. (Strahlentherap. 12. 262—71. Erlangen, Univ.-Frauenklin.) LÜDIN.**

George S. Derby, *Augenerscheinungen nach Einwirkung verschiedener Typen giftiger Gase.* Viel stärker als die „Tränen erregenden“ Gase, deren Wrkgg. auch in den schwersten Fällen nach 2—3 Wochen beseitigt sind, wirkt Dichloräthylsulfid, dessen Schädigungen eingehend beschrieben werden. (Arch. of ophtalmol. 49. 119—30. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 544. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Er. Schiff und E. Stransky, *Untersuchungen über die Muskelquellung bei akuten und chronischen Gewichtsverlusten des Säuglings.* Es ergaben sich zwei verschiedene Typen der Muskelquellung. Allmählicher Anstieg der Quellungskurve, herabgesetztes Quellungsminimum, beschränkte Quellbarkeit in 0,1%ig. Milchsäurelsg. entspricht der Muskelquellung bei der Toxikose. Muskeln von Atrophikern hingegen quellen im W. stark, nach 24 Std. wird das Anfangsgewicht überholt; auch in Milchsäure kommt es zu starker Wasseraufnahme. (Jahrb. f. Kinderheilk. 94. 271—84. Berlin, Univ.-Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 482 bis 483. R. f. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Ingeborg Chievitz, *Salzsäuresekretion bei Säuglingen unter normalen und pathologischen Verhältnissen.* Vf. schließt aus ihren Verss. unter Benutzung einer Probemahlzeit aus Gerstenscheim, daß bei Kindern unter 1 Jahr die HCl-Werte geringer sind als bei älteren, daß längere milcharme oder milchfreie Ernährung keinen Unterschied bedingt, gesunde Kinder stets freie HCl zeigen, solche mit akuten parenteralen Infektionen häufig einige Wochen nach Beginn der Erkrankung verminderte Sekretion und solche mit akuten oder chronischen Ernährungsstörungen oft Hypo- oder Achylie zeigen. (Ugeskrift for laeger 82. 1529—43. 1920. Kopenhagen, Rigshosp; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 506—7. Ref. EITZEL.) SP.

David I. Macht und Wm. Bloom, *Physiologische und pharmakologische Untersuchungen der Prostata.* III. *Der Einfluß der Prostatektomie auf das Verhalten weißer Ratten.* (II. vgl. MACHT und MATSUMOTO, Journ. of urol. 4. 255; C. 1921. I. 420.) Irgendein Einfluß der Prostatektomie auf das Verh. der Tiere im Irrgarten war nicht zu erkennen. (Journ. of urol. 5. 29—41. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; JAMES BUCHANAN BRADY urol. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 525. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

August Poehlmann, *Untersuchungen an Typhus- und Paratyphusroseolen.* Zwischen Typhus- und Paratyphusroseolen bestehen weder im klinischen, noch im

mr. Bilde Unterschiede. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **131**. 384—452. 30/4. Freiburg i. Br. Patholog.-anatom. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

G. M. McKellips, I. M. de Young und W. E. Bloor, *Die Verteilung von Phosphorsäure im Blute normaler Kleinkinder*. Die Verhältnisse wurden an Kindern bis zum Alter von 2 Wochen untersucht. Bei Knaben sind die Werte für anorganischen P im Plasma deutlich niedriger, für Lipoid-P darin ein wenig höher als bei Mädchen, für organischen P in den Körperchen beträchtlich höher. Bei Gewichtszunahme scheinen die Werte im Plasma etwas zu-, in den Körperchen abzunehmen. Während die Durchschnittswerte für Gesamt- und Lipoid-P in den Körperchen sehr nahe mit denen von Erwachsenen übereinstimmen, sind diejenigen für anorganischen P beträchtlich und für organischen etwas niedriger. Lipoid-P kann höhere Werte als beim Erwachsenen erreichen. Im Plasma ist der organische P stets viel höher, als beim Erwachsenen, auch die in Säure l. Fraktion, der Lipoid-P viel niedriger. (Journ. Biol. Chem. **47**. 53—58. Juni [7/4.] Berkeley, Univ. of California.)

SPIEGEL.

Julius Löwy und Robert Mendl, *Über Schwankungen des Rest-N im menschlichen Blute unter dem Einflusse von Aderlässen und Glühlichtbädern*. (Vgl. Löwy, Zentralblatt f. inn. Med. **42**. 330; C. **1921**. III. 69.) Nach Aderlässen und Glühlichtbädern tritt Gewebsfl., je nach dem Zustande des Organismus von wechselnder Zus., in die Blutbahn. Die eintretende Verdünnung bewirkt im n. Körper Sinken der Rest-N-Zahl, doch kann der Aderlaß wesentliche Verringerung desselben im Organismus nicht herbeiführen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **136**. 112—20. Prag, Med. Univ.-Klinik; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 516. Ref. BÜRGER.) Sp.

A. Costantino, *Untersuchungen über den Aminosäuregehalt des Plasmas und der Blutkörperchen nach I. Bang*. Gegenüber den Ausführungen BANGS (Biochem. Ztschr. **74**. 278; C. **1916**. II. 99) verweist Vf. auf seine früheren Unterss. (Biochem. Ztschr. **55**. 411. 419; C. **1913**. II. 1810), deren Ergebnisse er nochmals im Auszuge wiedergibt. (Biochem. Ztschr. **117**. 140—44. 10/6. [18/2.] Pisa, Physiol. Inst.)

SPIEGEL.

Bodo Spiethoff, *Das Blutbild bei den verschiedenen Formen der Hauttuberkulose*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. des Blutbildes, die in 16 über 4 Tage verteilten fortlaufenden Unterss. besteht. Bei den verschiedenen Formen der Hauttuberkulose bestehen im wesentlichen die gleichen Veränderungen wie bei innerer Tuberkulose. Sehr leichte Infektionen können ein n. Blutbild haben. Der Grundzug des eigentlichen Tuberkuloseblutbildes in allen unkomplizierten Fällen ist die Hyperlymphocytose und die Anisohypocytose der Neutrophilen. Übergänge kommen vor. Den einzelnen klinischen Formen der Hauttuberkulose oder Tuberkulide entsprechen nicht besondere Arten des Blutbildes. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **132**. 259—67. 18/5. Jena, Hautklin.)

BORINSKI.

Edwin F. Hirsch, *Veränderungen in Leukocyten und Alkalireserve des Blutes bei experimentellen Infektionen*. Auf intravenöse Injektion lebender Bakterien in Kaninchen kam es binnen 2—4 Stdn. zu Leukopenie u. Verminderung der Alkalireserve, dann folgte Rückkehr der letzteren zur Norm (zuweilen kurze Überalkalität) und Leukoeytose, die bei dauernd niedrigem Alkalispiegel hoch bleibt. (Journ. of infect. dis. **28**. 75—78. Chicago, St. Lukes Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 536. Ref. KUCZYNSKI.)

SPIEGEL.

Erwin Becher, *Die qualitative Blutlehre von Arneth*. Zusammenfassende Schilderung und Erörterung der ARNETHschen Unterss. und Ansichten über die Einteilung der Blutkörperchen, ihre physiologische und pathologische Bedeutung. (Zentralblatt f. inn. Med. **42**. 521—40. 2/7.)

SPIEGEL.

Alfred Luger, *Zur Kenntnis der Chininhämolyse*. Bzgl. der Hydrolyse durch Säuren und Laugen werden die Ergebnisse RUSZNYAKS (Biochem. Ztschr. **104**. 9;

C. 1920. III. 161) bestätigt. Von sonstigen Substanzen, die auf hemmende oder fördernde Wrkg. bei der Chininhämolyse untersucht wurden (NaCl, Saponin, A., Immunamboceptoren) scheint namentlich das NaCl durch beschleunigende Wrkg. bedeutungsvoll. Mit Chinin vorbehandelte Blutkörperchen zeigen bei Ggw. von NaCl verminderte Resistenz gegen W. und Immunhämolyse, Steigerung der Empfindlichkeit gegen Saponin, nicht aber gegen A. (Biochem. Ztschr. 117. 145 bis 152. 10/6. [18/2.] Wien, II. med. Univ.-Klin.) SPIEGEL.

S. Metalnikow, *Die natürliche und erworbene Immunität der Raupe von Gallerie Melonella*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ann. Inst. Pasteur 34. 888; C. 1921. I. 311.) (Ann. Inst. Pasteur 35. 363—77. Juni. Paris, Inst. PASTEUR. — C. 1920. III. 162.) SPIEGEL.

A. Wolff-Elsner, *Die histogene und die humorale Tuberkuloseimmunität*. Kritische Besprechung verschiedener Arbeiten, insbesondere von LEWANDOWSKI (die Tuberkulose der Haut, Berlin 1914; Arch. f. Dermat. u. Syphilis 1916) und von BESSAU (Jahrbuch f. Kinderheilk 81), sowie Darlegung einer eigenen Theorie an der Hand bildlicher Darst. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 132. 553—87. 18/5. Berlin) BORINSKI.

Hans Much, *Die Lösung des Tuberkulinrätsels*. (Vgl. Dtsch. med. Wechschr. 46. 845; C. 1920. III. 464.) Kurze Zusammenfassung der bereits an anderen Stellen beschriebenen Partialtherapie und ihrer theoretischen Grundlage. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 231—36. 30/4. Hamburg, Univ.-Inst. f. pathol. Biol. u. Immunitätsforsch.) BORINSKI.

O. Lade, *Über Bacillenruhr bei Säuglingen und älteren Kindern, insbesondere ihre spezifische Behandlung, sowie die prophylaktische Dysbakteriimpfung*. Bericht über gute Erfolge bei Impfung der Umgebung von Shiga-Kruse-, sowie Pseudodysenteriekranken. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 92. 321—40. 7/5. Düsseldorf, Akadem. Klin. f. Infektionskrankh.) BORINSKI.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Experimentelle Übertragung des Encephalitisvirus von der Mutter auf den Foetus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 524; C. 1921. III. 75.) Das Virus ließ sich nach intraokularer Impfung eines trächtigen Kaninchens in der Placenta und dem Gehirn der Foeten nachweisen, ohne daß dieses Gehirn die charakteristischen anatomischen Veränderungen zeigte. (C. r. soc. de biologie 84. 957—58. 28/5.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien]. Lab. f. exp. Med. d. medicin. Fakultät.) SPIEGEL.

L. Lichtwitz, *Die Entstehung der Harnzylinder*. Als Ausgangsmaterial der hyalinen Zylinder ist das Harnweiß in Verb. mit den eiweißfallenden Stoffen des Harnes anzusehen. Dafür spricht, daß in zylinderreichen Harnen die Zahl der Zylinder weitgehend proportional ist dem Prod. aus Eiweißmenge und Eiweißlösungszustand, wie er mit Hilfe der Goldzahlbest. meßbar ist. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 95—98. 30/4. Altona a. E., Städt. Krankenh.) BORINSKI.

E. Wordley, *Die Wirkung eiweißreicher Kost auf Albuminurie und Blutharnstoff in Nephritisfällen*. Der Eiweißgehalt des Harns wurde in den beobachteten Fällen durch eiweißreiche Kost nicht erhöht, prozentual sogar infolge diuretischer Wrkg. herabgesetzt. Der Harnstoffgehalt des Blutes wechselte; urämische Symptome fanden sich auch bei niedrigem Gehalt. (Quart. Journ. of med. 14. 88—101. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 505. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

O. Hürzeler, *Beitrag zur Frage der Beeinflussung des Blutzuckers durch das Ovarium*. 2 Monate nach Kastration wurde bei Kaninchen mit 0,05 mg Adrenalin subcutan die gleiche Blutzuckersteigerung erreicht, wie sonst erst mit 0,1 mg, 3 Monate später nicht mehr. (Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 54. 215—19. Bern; Univ.-Frauenklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 517. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

J. Beauverie, *Landwirtschaftliche Revue I.* Zusammenfassender Bericht über Ergebnisse neuerer Forschungen über die *Gift- und Reizwrgk. des Kupfers auf die Pflanzenvegetation, die entgiftende Wrkg. des Calciums und des Eisens, die wachstumsfördernde Bedeutung des Schwefels, und die Bedeutung der Algen für die tierische Ernährung.* (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **32.** 297—308. 30/5. Clermont-Ferrand, Faculté des Sciences) BERJU.

A. G. Mac Call, F. M. Hildebrandt und E. S. Johnston, *Die Adsorption von Kalium durch den Boden.* Durch je 20 g natürlichen Lehmboden und den gleichen, durch eine Kugelmühle sehr fein zermahlenden Boden wurde destilliertes W. mit einer Geschwindigkeit von 50 ccm pro 10 Minuten gesaugt und in je 50 ccm des Filtrates das K nach colorimetrischer Methode bestimmt. In gleicher Weise wurden die Bodenproben mit einer KCl-Lsg. behandelt, welche 62 mg K im Liter enthielt. Die Löslichkeit des K war in dem zerriebenen Boden etwa 10-mal so groß als in dem natürlichen Boden. Die Behandlung des letzteren mit der KCl-Lsg. zeigte in den beiden ersten Fraktionen eine Abnahme der Konz. bis auf 40, bzw. 36 mg K pro Liter und hierauf wieder eine Konz.-Steigerung bis auf 59 mg K in der 5. Fraktion. In den einzelnen Fraktionen aus dem zerkleinerten Boden dagegen wurde eine beträchtliche Anreicherung von K in den ersten 4 Filtraten gefunden, die nur zum Teil durch die größere Löslichkeit des K im destillierten W. bedingt wurde. Vf. erklären dieses unerwartete Ergebnis als einen besonderen Fall selektiver Adsorption, der dadurch zustande kam, daß bei der „Durchwässerung“ des Bodens das W. in den feinen Poren mit größerer Geschwindigkeit adsorbiert wurde als das K. (Journ. Physical Chem. **20.** 51—63. Jan. 1916. Laboratory of Physical Chemistry JOHNS HOPKINS UNIV.) BERJU.

Frank E. Rice, *Bodenstudien I. Basenaustausch.* Die Extrakte sogenannter saurer Böden zeigen nach dem Schütteln mit Salzsäure häufig einen größeren Säuregehalt als die Salzsäure selbst. Dies kann daher rühren, daß eine der durch Austausch gel Basen Al enthält und in ein sehr schwach ionisiertes u. wahrscheinlich kolloidales Aluminiumhydrat dissoziiert, wobei sich eine äquivalente Menge stark dissoziierter Säure bildet. Die größere Basizität von Filtraten der mit Salzsäure geschüttelten basischen Böden beruht zum Teil auf einfacher Lsg. der im Überschuß vorhandenen Base. (Journ. Physical Chem. **20.** 214—27. März 1916. New York, State College of Agric. at CORNELL UNIV.) BERJU.

G. Davis Buckner, *Relative Ausnutzung der Mineralbestandteile der im Boden und im destillierten Wasser wachsenden Bohnensämlinge.* Von den im Boden wachsenden Pflanzen wird ein beträchtlich größerer Anteil der in den Kotyledonen enthaltenen Reservestoffe ausgenutzt als in W.-Kulturen. In beiden Fällen ist die Abwanderung des Ca geringer als die des P und des Mg. (Journ. Agricult. Research **20.** 875—80. 1/3. Idaho Agric. Exper. Station.) BERJU.

W. H. Mac Intire, F. J. Gray und W. M. Shaw, *Die nicht biologische Oxydation von elementarem Schwefel in einem Quarzmedium.* Vorläufiger Bericht. Vf. führen den experimentellen Nachweis, daß die Oxydation von organischen S im Boden nicht allein auf biologische Vorgänge zurückzuführen ist, sondern daß auch rein chemische Rk. in Frage kommen. Als oxydierende Substanzen kommen vor allem Fe und Nitrat-N in Frage. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **13.** 310—13. 1/4. 1921. [11/12. 1920.] Knoxville [Tennessee], Univ.) GRIMME.

T. Bedford Franklin, *Die Beziehung der Bodenkolloide zu der Wärmeleitfähigkeit des Bodens.* Zugabe von organischer Materie zum Boden vermindert dessen Wärmeleitfähigkeit. Im Boden vorhandene Kolloide vergrößern sie. Das kann dadurch erfolgen, daß die Kolloidhäutchen, welche die Körner umgeben, in der

Wärme sich ausdehnen und so einen besseren Kontakt zwischen den Teilchen herbeizuführen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 41. 61—67. 9/5. 1921. [28/12. 1920].) LIESEGANG.

H. J. Page, *Die Rolle der organischen Substanz im Boden*. Vortrag über die Beziehung der organischen Substanz zur physikalischen Beschaffenheit des Bodens. (Chem. Trade Journ. 68. 738—40. 11/6. [31/5.*] Faraday Society.) BERJU.

O. Engels, *Die wirtschaftliche Bedeutung und die Notwendigkeit der rationellen Anwendung der künstlichen Düngestoffe trotz erhöhter Düngemittelpreise*. Um die unumgänglich notwendige Anwendung künstlicher Düngemittel zur Steigerung der Ernteerträge wirtschaftlich lohnend zu gestalten, muß der Regulierung der Wasser-Verhältnisse mehr als bisher Aufmerksamkeit geschenkt werden, Kalk- u. Humusgehalt des Bodens ist von großer Bedeutung, rationelle Bodenbearbeitung, Drillkultur sind unerlässlich; desgleichen muß Empfindlichkeit, bezw. Vorliebe einzelner Kulturpflanzen eingehend Berücksichtigung finden (Chloempfindlichkeit des Tabaks und der Kartoffeln, Kalifreundlichkeit von Klee, Esparsette, Luzerne, Lupine); wichtig ist schließlich eine geeignete Fruchtfolge. (Ernährung d. Pflanze 17. 37 bis 46. 1. u. 15. April. Speyer.) VOLHARD.

Clausen, *Wie die einzelnen Kulturpflanzen auf das Fehlenlassen von Nährstoffen reagieren*. Die durch Volldüngung erzielte Ernte wird = 100 gesetzt und dann verfolgt, wieviel % der Ausfall beträgt, wenn ein Nährstoff, bezw. auch alle Nährstoffe der Düngung ferngehalten werden. Auf diese Art entstanden graphische Darst. für Roggen, Hafer, Buchweizen, Erbsen, Klee-grasgemenge, 2 Sorten Kartoffeln, angebaut auf lehmigem Sandboden und reinem Sandboden, welche das wechselnde Nährstoffbedürfnis der genannten Kulturpflanzen deutlich zur Anschauung bringen. (Ernährung f. Pflanzen 17. 49—51. 1. u. 15. Mai. Ref. HEIDE.) VOL.

Paul Ehrenberg, *Kleine Hilfsmittel zur Förderung unseres Zuckerrübenanbaues*. Zusammenfassende Erörterung einiger technischen Möglichkeiten zur Verringerung des gelegentlichen übergroßen Bedarfes des Rübenbaues an Handarbeit durch Einstellung von Maschinen, sowie der Kalidüngung und der günstigen Wrkg. des Natrons auf die Zuckerrübe. (Zentralblatt f. Zuckerind. 29. 776—77 a. 7/5. [April.] Breslau.) RÜHLE.

R. Otto, *Düngungsversuche mit Nitragin-Kompost*. Der durch Düngung mit diesem Mittel erzielte sehr geringe Mehrertrag steht in keinem Verhältnis zu den Düngungskosten. (Landw. Jahrb. 56. Erg.-Bd. 1. 68—69. Proskau, Chem. Vers.-Stat. der Lehranst. f. Obst- u. Gartenbau. Bericht 1918/19.) BERJU.

R. Otto, *Düngungsversuche mit neuen stickstoffhaltigen Düngemitteln*. Fortsetzung der vergleichenden Düngungsvers. mit salpetersaurem Harnstoff. (Vgl. Landw. Jahrb. 52. Erg.-Bd. 1. 81; C. 1919. III. 1080.) Bei allen beobachteten Pflanzen zeigte sich während der Vegetation ein Vorteil zugunsten der Düngung mit salpetersaurem Harnstoff gegenüber den anderen N-haltigen Düngemitteln wie in den Vorjahren. (Landw. Jahrb. 56. Erg.-Bd. 1. 69—72. Proskau, Chem. Vers.-Stat. der Lehranstalt f. Obst- u. Gartenbau. Bericht 1918/19.) BERJU.

F. F. Matenaers, *Die Düngung mit Schwefel*. Nach Verss. der Versuchsanstalt zu Oregon bewirkte eine Düngung mit 225 Pfund Schwefel pro ha eine ganz bedeutende Ertragssteigerung beim Luzerneanbau, desgleichen wurde Rotklee wesentlich gefördert. Bezüglich der Wrkg. bei Getreide liegen bestimmte Angaben noch nicht vor; die Umsetzungen des Schwefels im Boden sind noch nicht genügend aufgeklärt. (Deutsche landw. Presse 47. 313; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 129—30. April. Ref. METGE.) VOLHARD.

Loy E. Rast, *Düngungsversuche für Baumwolle*. Düngungsverss. mit einem Handelsdünger mit 10% l. P₂O₅, 3% N und 4% K₂O ergaben, daß pro Acre für jedes Pfund des angewendeten Düngers je 1 Pfund Mehrertrag an Baumwollensaat

erwartet werden kann. (Vgl. Amer. Fertilizer 54. 59; C. 1921. III. 79.) (Amer. Fertilizer 54. 72—74. 4/6. Little Rock, Ark.)

BERJU.

W. Bode, *Der Flachs und seine Düngung*. Flachs beansprucht feuchten, nicht nassen, unkrautfreien Acker. Die Vorfrucht muß Stalldünger erhalten. Der Flachs liebt vor allem N und K_2O ; P_2O_5 , P_2O_5 kann gespart werden, wenn es sich nicht um Samen, sondern in erster Linie um Flachstrohernte handelt. (Ernährung d. Pflanze 17. 46. 1. u. 15. April. Zerpen, Holstein.)

VOLHARD.

J. E. Breckenridge, *Bor mit Bezugnahme auf die Düngerindustrie*. Die Kalinot während des Krieges führte zur Verarbeitung von B-haltigen Rohmaterialien auf K-Salze. Fehlschläge nach der Düngung mit diesen Salzen führten zu eingehenden Unterss. an Kartoffeln, Bohnen und Mais mit dem Ergebnis, daß Borax als Pflanzengift anzusprechen ist. Er beeinflusst die Wurzel- und die Blattfarbe. Schädliche Doeis mehr als 6 Pfund Borax auf 1 acre. Zur quantitativen $B(OH)_3$ -Best. eignet sich am besten die offizielle Methode mit den Modifikationen von JONES und ANDERSON. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 324—25. 1/4. 1921. [6/9.* 1920.] Carteret [N. Y.], Am. agricult. chem. Works.)

GRIMME.

H. G. Söderbaum, *Neue Kalidüngungsversuche und andere damit zusammenhängende Düngungsfragen*. Auf einem mineralstoffarmen Boden konnte auch bei Volldüngung mit K_2O , P_2O_5 , N eine Maximalernte nicht erzielt werden; erst durch reichliche Zufuhr von $CaCO_3$ wurde dieselbe ermöglicht. Zugabe von Kalk in steigenden Mengen beeinflusst das Verhältnis von Kornertrag zu Strohertrag; kleine Kalkgaben fördern den Strobertrag, größere den Kornertrag. $CaCl_2$ in Verb. mit KCl wirkt direkt pflanzenschädlich, hebt die Kaliwrkg. völlig auf; schon eine mäßige Gabe von $CaCO_3$ hebt die schädliche Wrkg. von $CaCl_2$ völlig auf. RADMANN-scher Kalikalk (Gemenge von Calcium- u. Kaliumsilicat) erreichte die gleiche K_2O -Wrkg. wie KCl und K_2SO_4 . (Meddelande Nr. 201 fran Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet, Kemiska laboratoriet Nr. 30; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 173—76. Mai. Ref. SCHÄTZLEIN.)

VOLHARD.

M. Popp, *Die Steigerung der Ernteerträge durch geeignete Bodendesinfektion*. Die für die Fruchtbarkeit eines Bodens wichtige Tätigkeit der Bodenbakterien kann durch geeignete Bodendesinfektionsmittel günstig beeinflusst werden. Bereits vorhandene oder zugefügte neutrale Humusstoffe befördern den günstigen Einfluß. Besondere wirksam hat sich Humuscarbolinum gezeigt, das auch als Pflanzenschutzmittel weitgehend anwendbar ist. Als Zusatz zum Kalkstickstoff ist dasselbe auch sehr geeignet; es verhindert das lästige Stäuben, verzögert die Zers. und die Verhärtung des Kalkstickstoffs, beeinflusst überhaupt günstig die Wrkg. desselben. (Landw. Jahrb. 55. 549—79. März. Oldenburg, Versuchstation.)

VOLHARD.

F. Herrmann, *Untersuchungen über die Wirkung von Arsensalzen als insekten-tötende Mittel*. Es wurden geprüft: *Uraniagrün* mit 57,92% As_2O_3 , 31,7% CuO und *Phytonal* mit ca. 37,0% As_2O_3 , ca. 21,2% CuO, ca. 10,2% $NH_4(OH)$, ca. 10,3% CO_2 . (Landw. Jahrb. 46. Erg.-Bd. 156—67. Proskau, Zool. Vers.-Stat. Jahresbericht 1913.)

BERJU.

F. Herrmann, *Untersuchungen über die Wirkung von Arsensalzen als insekten-tötende Mittel*. Fortsetzung. (Vgl. Landw. Jahrb. 46. Erg.-Bd. 156; vorst. Ref.) Zur Anwendung kamen *Schweinfurter Grün* mit 58% As_2O_3 , *Bleiarsenit* mit 28,5% As_2O_3 , *Bleiarseniat*, $PbHASO_4$, mit 32,9% As_2O_3 und *Chlorbarium*. Die genannten Arsensalze können in solcher Verdünnung, etwa 2/100, verspritzt werden. Bei richtiger Anwendung ist eine Vergiftung von Mensch und Haustier nicht zu befürchten. Zur Verhütung von Verbrennungsercheinungen soll bei sonnigem Wetter junges Blattgrün nicht bespritzt werden. $BaCl_2$ verursacht in 2—4%ig. Verdünnungen ebenfalls Verbrennungen. Die Wrkg. als Magengift ist in dieser Ver-

dünnung nicht so gut wie die der Arsensalze. Arsensalze wirken als Magengift nur bei allen den Insekten, die sich durch Verzehren oberirdischer Pflanzenteile ernähren. Auch bei den Insekten, die sich durch saugende Freßwerkzeuge von inneren Pflanzensäften ernähren, und solchen, welche innere Pflanzenteile fressen, sind Arsensalze wirkungslos. (Landw. Jahrb. 56. Erg.-Bd. 1. 99—105. Proskau, Zool. Vers.-Stat. Jahresbericht 1918/19.) BERJU.

G. Lüstner, *Bekämpfungsversuche gegen Oidium, Peronospora und Heu- und Sauerwurm*. Prüfung einer sehr großen Anzahl chemischer Schutzmittel und Mitteilung über deren Wirkungswert. (Landw. Jahrb. 56. Erg.-Bd. 1. 100—11. Geisenheim, Pflanzenpathol. Vers.-Stat. Bericht 1918/19.) BERJU.

Max W. Gardner und James B. Kendrick, *Bakterienflecke der Tomate*. Die Bakterienfleckenkrankheit der Tomate (Fruchtschorf, schwarzer Grind) ist eine typische Fleckenkrankheit der Früchte, Blätter und Stengel, welche durch einen von Vf. als *Bacterium exitiosum* n. sp. bezeichneten Pilz verursacht wird. Der Pilz entwickelt mit Kohlenhydraten kein Gas und ist gegen Sonnenlicht sehr empfindlich, aber sehr widerstandsfähig gegen Trockenheit. In Kulturen erträgt er eine Maximalsäurekonz. von P_{H} 5, in reifen Früchten dagegen nur bis P_{H} 4,6 bis 4. In grünen Früchten und den Blättern ist die Sz. gleich der in den Kulturen. Zur Bekämpfung der Krankheit wird $HgCl_2$ 1:3000 und nachfolgendes gründliches Auswaschen der Frucht als sicher wirkendes Mittel empfohlen. (Journ. Agricult. Research 21. 123—56. 15/4. Bureau of Plant Industry.) BERJU.

Schmitz, *Durch welche Düngung läßt sich der Löwenzahn, Taraxacum officinalis, aus unseren Luzernefeldern beseitigen?* Angaben über Bodenbestellung, Fruchtfolge und Düngungsmaßnahmen zur Bekämpfung des Unkrautes. (Ernährung d. Pflanze 17. 68—69. 1/6. u. 15/6. Blankenheim [Eifel].) BERJU.

M. Heinrich, *Die Abhängigkeit der Keimtriebkraft vom Keimmedium und ihre Beeinflussung durch verschiedene Beizmittel*. Vf. untersucht den Einfluß verschiedener Sandarten, der Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalte des Keimbettes, der wechselnden Tiefe der Unterbringung der Samen, der Beschaffenheit der Deckschicht und verschiedener Beizmittel auf die Ergebnisse der Triebkraftbestimmung der Samen. Die übliche Formaldehydbeizung beeinflusste die Keimfähigkeit nur im geringen Maße, dagegen war die Wrkg. des *Uspulum* (wirksamer Bestandteil 20%, Chlorphenolquecksilber) eine sehr günstige. Ein Überbeizen bei Hafer und Roggen mit diesem Mittel tritt selbst durch vielfache Überschreitung der vorgeschriebenen Beizstärke und Beizzeiten (0,25%, 1 Stde.) nicht ein. (Landw. Vers.-Stat. 98. 65—115. April. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

Annie May Hurd, *Samenhüllenbeschädigung und Lebensfähigkeit der Samen von Weizen und Gerste als Faktoren der Empfindlichkeit gegen Schimmel und pflanzentötende Mittel*. Vollkommene Unverletzlichkeit der Samenhülle von Weizen und Gerste bietet sicheren Schutz gegen Infektion durch *Penicillium* und *Rhizopus*, so lange die Lebensfähigkeit der Samen nach Behandlung mit chemischen Mitteln oder durch andere Ursachen nicht geschwächt oder vernichtet worden ist. Während des Beizvorganges gewährt die Unverletztheit der Samenhüllen auch weitgehenden Schutz gegen Schädigung bei Anwendung zu konz. Lsgg. Liegen, wie das bei Dreschgetreide meist der Fall ist, Verletzungen der Samenhüllen vor, so ist bei Verwendung zu stark konz. Lsgg. von $CuSO_4$ oder Formaldehyd (vgl. Journ. Agricult. Research 20. 209; C. 1921. III. 196) die Schädigung des Saatgutes um so größer, je höher die Badtemp., und je länger die Dauer der Einw. ist. (Journ. Agricult. Research 21. 99—122. 15/4. Bureau of Plant Industry.) BERJU.