Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III. Nr. 13. 28. September.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. A. F. C. Went, *Theodorus Hendricus Mac Gillavry.* Nachruf. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **30**. 60—61. 5/8. [28/5.].) GROSZF.

J. Gadamer, *Ernst Schmidt* †. Nachruf auf den Direktor des pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. (Chem.-Ztg. **45**. 729—30. 30/7. Marburg.) JUNG.

Robert B. Sosman, *Die Organisation wissenschaftlicher Information in den Vereinigten Staaten.* Wege und Ziele der Organisation wissenschaftlicher Literaturvermittlung. (Journ. Washington Acad. of Sciences **11**. 69—99. 19/2. CARNEGIE Inst. of Washington.) PFLÜCKE.

Gustav Jäger, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung.* Vf. hält die Anwendung der STOKESschen Widerstandsformel auf die durch diskontinuierliche Stöße hervorgerufene BROWNsche Bewegung nicht für überzeugend. Er weist an mechanischen Beispielen nach, daß, wenn das STOKESsche Gesetz gilt, der osmotische Druck wie eine kontinuierliche Kraft wirken muß, und hält daher die Folgerungen aus der EINSTEINschen Gleichung der BROWNschen Bewegung und die Berechnung der Molekulargröße aus der Diffusion für berechtigt. Die EINSTEINsche Formel wird auf neuem Wege abgeleitet. Der Gleichverteilungssatz der Energie für Teilchen aus beliebig vielen Molekülen wird unmittelbar aus dem MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gewonnen durch schrittweises Zusammenfassen der Moleküle zu Gruppen von je zwei, drei usw. Die relative Geschwindigkeit der Teilchen gegenüber den Molekülen der Fl., mithin also die BROWNsche Bewegung, ist in geringem Grade von der Teilchenmasse abhängig. Vf. weist in LANGEVINS Ableitung der EINSTEINschen Gleichung (C. r. d l'Acad. des sciences **146**. 530) eine fehlerhafte Anwendung des Virialsatzes nach. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [2a] **128**. 1271—98. [20/11.* 1919].) WOHL.

F. Rinne, *Bemerkungen zur Stellung der Krystalle in der Reihe der Feinbautypen.* Allgemeine Übersicht über die Feinbautypen der Materie und deren Festigkeit vom Elektron bis zum Krystall. (Naturwissenschaften **9**. 559—61. 22/7. Leipzig.) WOHL.

P. Niggli, *Krystallstruktur und Atombau I.* Es soll gezeigt werden, wie aus krystallographischen Unteres. auf die atomare Struktur im allgemeinen und im speziellen geschlossen werden kann. — Experimentell erforschbare Symmetrie erfordert bei bekannter Atomschwerpunktanordnung bestimmte Mindestsymmetriebedingungen für die Atomstruktur. Eine vergleichende Betrachtung dieser Minimalatomsymmetrien läßt keinen Zweifel darüber, daß wir den Einzelatomen in jeder Verb. individuelle Eigenwerte zuerkennen müssen. Dabei verbleibt Gemeinsames, schon durch die gleiche Elektronenzahl gegeben, das besonders in den relativen Volumverhältnissen erkennbar ist. Wird z. B. in der Reihe der Carbonate $[CO_3]Ca$; $[CO_3]Mg$; $[CO_3]Fe$; $[CO_3]Ni$; $[CO_3]Co$; $[CO_3]Mn$; $[CO_3]Cd$, die sämtlich Calcitstruktur besitzen, der morphotropische Effekt verfolgt, der sich einstellt, wenn beispielsweise an Stelle von Ca^{++}-, überall Mg^{++}-Teilchen eintreten, so wird dieser „Volumeffekt" in irgend einer Weise mit der Größe, der Wirkungssphäre (dem Volumen, bezw. der Volumdifferenz) der vikariierenden Bestandteile zusammenhängen. Derartige Volumeffekte stellt Vf. mit Hilfe der in GROTHs

Chemischer Krystallographie Teil I und II sich vorfindenden Daten in 14 Tabellen zusammen.

a) In isomorphen Reihen mit positiv einwertigen Metallatomen ist die Hauptreihe gegeben durch Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Co^+ mit den Elektronenzahlen 2, 10, 18, 36, 54. Bei den am genauesten untersuchten Verbb. zeigt sich, daß die Volumeffekte (Rb—K) und (Cs—K) in einem nahezu konstanten Verhältnis stehen. Bei Tl^+ mit der negativen Elektronenzahl 80 ergibt sich das Mol.-Volumen stets kleiner, als das entsprechender Cs-Verbb. Diese Ausnahme von der Regel: „Volumzunahme mit Zunahme der Ordnungszahl," wird als „Rekurrenzerscheinung" bezeichnet. — Es existiert eine gut vertretene Nebenreihe Cu^+ (28), Ag^+ (46), Au^+ (78). — b) In isomorphen Reihen mit positiv zweiwertigen Metallatomen ist die Hauptreihe gegeben durch Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, wieder mit den Elektronenzahlen 2, 10, 18, 36, 54. Hier lassen sich Gesetzmäßigkeiten zusammenfassen in folgender Weise: 1. In verschieden krystallisierenden, verschiedenartigen Verbindungstypen sind die absol. Mol.-Volumdifferenzen im allgemeinen nicht gleich. 2. Jedoch ist innerhalb einer Reihe gleichwertiger vikariierender Bestandteile häufig das Verhältnis der Mol.-Volumdifferenzen je zweier zu zwei anderen nahezu konstant. 3. In ähnlichen Verbindungstypen sind auch die absol. Werte nahezu einander gleich. — Außerdem gibt es noch eine Anzahl nicht zur Hauptreihe gehöriger, zweiwertiger Metallatome. — c) In isomorphen Reihen mit positiv dreiwertigen Metallatomen ergeben sich analoge Gesetzmäßigkeiten, deren Periodizität zusammen mit den unter a) u. b) genannten in einem Diagramm dargestellt wird. — d) Volumeffekte in isomorphen Reihen mit positiv vierwertigen Atomen zeigen auch hier mit steigender Elektronenzahl Zunahme des Molekularvolumens. — e) Volumeffekte in isomorphen Reihen mit höherwertigen (positiven) Atomen zeigen vor allem das Abklingen und schließlich das Verschwinden der oben als „Rekurrenz" bezeichneten Erscheinung. — Die Zusammenstellung ergibt gewisse Regelmäßigkeiten, die besser über die Konst. der Atome orientieren, als die sogenannten Atomvolumkurven, deren Periodizität L. Meyer zuerst erkannte. Von anderen Gesichtspunkten ausgehend, kommt W. L. Bragg (Philos. Magazine [6] **40**. 169—89; C. **1920**. III. 805—6) zu Resultaten, die bis in die Einzelheiten mit den etwas allgemeineren des Vfs. übereinstimmen (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 167; nachfolgendes Ref.). (Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 12—45. 15/3.) Spangenberg.

P. Niggli, *Atombau und Krystallstruktur II.* 1. Atomvolumen und Atombau. Auf der Grundlage der in Teil I. (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 12; vorst. Ref.) zusammengestellten statistischen Unterss. soll versucht werden, das Problem des Atombaues zu diskutieren. — An die Theorien von Kossel, Vegard, Lewis, Langmuir, Lacomblé u. Kohlweiler anschließende Grundannahmen über den Atombau werden vorausgeschickt. Danach wird den Ursachen der offenbar strukturell bevorzugten Elektronenverteilungen, wie sie aus der im I. Teil bei typisch heteropolaren Verbb. hervortretenden Periodizität in Haupt- u. Nebenreihen für 1—3-wertige Elemente zu erkennen sind, eine Deutung gegeben. Den Anschauungen von Tertsch über die Anordnung der Elektronen [bei den Totalzahlen $10 = 2 + 8$ (Oktaedernormalen), $18 = 2 + 8 + 8$, $36 = 2 + 8 + 8 + (6 + 12)$ (Würfel- und Rhombendodekaedernormalen), $54 = 2 + 8 + 8 + 18 + 18$, $86 = 2 + 8 + 8 + 18 + 18 + 32$ ($= 8 + 24 =$ Oktaeder- u. Vierundzwanzigflächnernormalen)] wird beigetreten. — Die im ersten Artikel zusammengestellten Relativwerte stimmen mit den von Bragg in ganz anderer Weise für die „Wirkungssphären" der Einzelatome errechneten absoluten Werten gut überein. — Weiterhin wird versucht, die Volumrekurrenz der Zwischenglieder (I. Teil) rein schematisch-geometrisch auf den Atombau zurückzuführen. Die Wichtigkeit der Zahlen 8, 6, 12 für den Aufbau von Atomen mit Elektronenhüllen von zusammen 22, 28, 30,

40, 42, 46, 48, 74, 78, 80 wird gezeigt. Es ist aus tabellarischer Zusammenstellung ersichtlich, daß gern Elektronen abgegeben, bezw. aufgenommen werden, bis die angegebenen Zahlenwerte erreicht sind.

2. Chemische Konstitution und Isomorphie. Strukturtheoretische Überlegungen ergeben den Satz: Ist die Struktur einer Krystallart bekannt, und ist es möglich, die einer zweiten rein theoretisch durch Substitution aus jener hervorgegangen anzusehen, wobei der Substituent bekannt ist, so lassen sich Änderungen des Symmetriegrades voraussagen. In diesem Zusammenhange wird die Tschermaksche Regel, daß häufig die stöchiometrischen Zahlen 3, 6, 9, 12 in Verbb. dreizählige, die Zahlen 4 und 8 vierzählige Krystallsymmetrie bedingen, auf Grund neuerer statistischer Nachprüfungen von Zambonini ausführlich diskutiert. Auf Grund der Zusammenstellungen des Vfs. darf gefolgert werden, daß in der Hauptsache kubische, trigonale oder tetragonale Symmetrie an Verbb. gebunden ist, die sehr einfach gebaut sind oder eine entsprechende Baugruppensymmetrie besitzen. — Daß diese sich statistisch ergebende Beziehung zwischen Symmetrie der Baugruppen und der Krystalle tatsächlich vorhanden ist, wird durch Diskussion bekannter Strukturen gezeigt {Änderung der Symmetrie im NaCl-Typus bei $Na[ClO_3]$ im FeS_2-Typus bei Fe[AsS] und im $Ca[CO_3]$-Typus bei $Ag_3[AsS_3]$}. — Es wird betont, daß Isomorphie im weiteren Sinne eigentlich mehr eine Erscheinung der geometrischen, als der chemischen Verwandtschaft ist, und nur, weil bei chemisch Verwandten auch geometrisch ähnliche Verbindungstypen resultieren, vorwiegend an verwandte Elementengruppen des periodischen Systems gebunden erscheint. Die Einschränkung dieses Begriffes der „Isomorphie im weiteren Sinne“ durch den „Isosterismus“ Langmuirs (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1543—59; C. **1920**. I. 356—57) wird als zu weitgehend besprochen, andererseits die Wichtigkeit eines Vergleichs zwischen Reihen von Krystallarten, die isostere Verbb. enthalten, hervorgehoben. Indem in derartigen Reihen die Volumverhältnisse berücksichtigt werden, lassen sich auch die Wirkungssphären ungleichwertiger positiv geladener Atome vergleichen; es ergibt sich: die einwertigen Alkaliatome besitzen die größten Wirkungssphären, dann folgen die zweiwertigen, dann die dreiwertigen u. schließlich mit geringem Unterschied die übrigen Atome. Graphisch resultiert eine Darst., die in allen wesentlichen Zügen mit der Braggschen übereinstimmt (vgl. vorst. Ref.). — Bis zu einem gewissen Grad läßt sich auf Grund der Volumbeziehungen engerer oder entfernterer Isomorphismus voraussagen, doch muß betont werden, daß Isomorphismus da auftritt, wo er gar nicht erwartet wird, während er oft fehlt, wo man ihn voraussetzt. (Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 167—90. 31/5.) Spangenberg.

S. Valentiner, *Das Innere des Atoms.* Vortrag über die gegenwärtige Kenntnis von der Struktur des Atoms. (Stahl und Eisen **41**. 465—72. 7/4. Clausthal.) Pfl.

N. Bohr, *Unsere heutige Kenntnis vom Atom.* Kurze Zusammenfassung der Forschungsergebnisse. (Umschau **25**. 229—32. 30/4. Kopenhagen.) Pflücke.

Edgar Wöhlisch, *Das wahre Molekularvolumen flüssiger organischer Verbindungen in seiner Abhängigkeit von der Struktur des Moleküls. (Vorläufige Mitteilung.)* Vf. untersucht, ob sich auf eine andere Weise als durch Messung der Siedepunktsmolekularvolumina Zahlenwerte für das wahre Molekularvolumen finden lassen, die in einfachen, eindeutigen Beziehungen zur Struktur des Moleküls stehen, und gibt am Schlusse seiner Ausführungen folgende Zusammenfassung seiner vorläufigen Forschungsergebnisse: „Der Vergleich der Siedepunktsvolumina organischer Verbb. liefert in den meisten Fällen kein zutreffendes Bild vom Verhalten der wahren Molekularvolumina. Als geeignet für die Konstitutionsabhängigkeit des wahren Molekularvolumens haben sich mir dagegen die Konstante *b* der van der Waalsschen Gleichung erwiesen, wie man sie aus der kritischen Temp. u. dem kritischen

Druck berechnen kann: $b_k = \frac{R T_k}{8 p_k}$, ebenso geeignet sind die Daten, welche uns der Reibungskoeffizient der dampfförmigen Substanz für das wahre Molekularvolumen — bezw. den Molekularquerschnitt — liefert. Die mit den beiden Methoden erzielten Ergebnisse stehen untereinander in bester Übereinstimmung. Es haben sich auf diese Weise eindeutige Beziehungen zwischen wahrem Molekularvolumen und Molekularstruktur nachweisen lassen.

Die Molekularrefraktion ist ebenso ungeeignet als Grundlage für Spekulationen über das wahre Molekularvolumen, wie die Siedepunktsvolumina.

Das scheinbare Molekularvolumen bei konstanter Temp. ist ein Forschungsgebiet für sich. Es ist die Regel aufgefunden worden, daß sich wahres u. scheinbares Molekularvolumen in ihrer Konstitutionsabhängigkeit sehr häufig gegensätzlich verhalten." (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 295—301. 1/7. [10/3] Kiel, Medizin. Univ. Klinik.) Brehmer.

Mollie G. White und J. W. Marden, *Die Oberflächenspannung gewisser Seifenlösungen und ihr Emulgierungsvermögen.* Mittels der Methode der Steighöhen in Capillaren wurde die Oberflächenspannung verschieden konz. Lsgg. von reinem *palmitin-* und *stearinsaurem Na* bestimmt. Sie ist in allen Fällen kleiner als diejenige des W., und nimmt im Gegensatz zu derjenigen der Lsgg. von NaOH und von vielen Salzen mit steigender Konz. ab. Das relative Emulgierungsvermögen der Lsgg. der genannten beiden fettsauren Salze wurde dadurch ermittelt, daß ein bestimmtes Volumen Kerosin und Leinöl mit demselben Volumen der Lsgg. 5 Min. lang mit der Hand geschüttelt und alsdann die bis zum Eintritt der deutlichen Trennung beider Fll. verfließende Zeit gemessen wurde. Das Emulgierungsvermögen der Seifenlsg. wächst mit der Zunahme ihrer Konz., nimmt also in dem Maße ab, wie die Oberflächenspannung wächst. Andererseits ergaben die Verss., daß die Zähigkeit einer Fl. die Beständigkeit ihrer Emulsionen beeinflußt. Eine Emulsion aus 10 ccm³ Seifenlsg. und 5 ccm³ Kerosin zerfällt eher als eine solche mit nur 2 ccm³ Kerosin, während bei Anwendung von Leinöl das Umgekehrte stattfindet. Ggw. von Glycerin übt auf die Oberflächenspannung der Seifenlsg. keinen nennenswerten Einfluß aus, so daß diese Verb. die *reinigende Wrkg. der Seife* nicht verschlechtert. Größere Mengen Na_2CO_3 erhöhen dagegen die Oberflächenspannung und beeinflussen die reinigende Wrkg. der Seife ungünstig. (Journ. Physical Chem. 24. 617—29. Nov. 1920. Univ. von Missouri.) Böttger.

Oskar Klein, *Über den osmotischen Druck bei einem Elektrolyten.* Der Vf. zeigt, daß der osmotische Koeffizient f_0, der das Verhältnis zwischen dem wirklichen und dem idealen osmotischen Druck bei starken Elektrolyten angibt, die Konz. und die Temp. in einer ganz bestimmten Kombination enthalten muß. Wäre f_0 als Funktion der Konz bekannt, so müßte man seine Temperaturabhängigkeit voraussagen können. Es wird ausführlich gezeigt, wie man auf thermodynamischem, resp. mechanischem Wege durch Rechnung mit dem Virial und der potentiellen Energie zu der Formel: $f_0 = 1 + \frac{1}{6R} \varphi \left(\frac{c^{1/3}}{\varepsilon T} \right)$ gelangt, wo ε die DE. des Lösungsmittels ist, und φ eine empirisch festzustellende Funktion bezeichnet, welche bekannt ist, sobald man die Temperatur- oder Volumabhängigkeit des U-Wertes kennt. Nimmt man an, daß φ eine lineare Funktion sei, so geht der Ausdruck in den von Bjerrum benutzten $f_0 = 1 - \frac{a}{\varepsilon T} c^{1/3}$ über. Soweit die Experimente reichen, scheint die neue Formel mit der Erfahrung im Einklang zu stehen. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 5. Nr. 6. 9 S. 12/2. 1919. [4/11. 1918.] Mörby.) Gth.

Raphael Ed. Liesegang, *Emulsion.* Zusammenstellung der Literatur über

die B. von Emulsion von Öl in W. und umgekehrt, deren Beständigkeitsursachen, Zerfall und der Einfluß von Oberflächenspannung und Brownscher Bewegung darauf. (Ztschr. Dtsch. Öl- und Fettind. **40**. 501. 18/8. 517—19. 25/8. 534—37. 1/9. 549—50. 8/9. 1920) Liesegang.

Harry B. Weiser und **Edmund B. Middleton**, *Adsorption durch Niederschläge, III. Die Adsorption koagulierender Ionen durch wasserhaltiges Aluminiumoxyd* (Vgl. Journ. Physical Chem. **24**. 30; C. **1920**. I. 866.) Gegenstand der Unters. ist die Fällung des kolloidalen Aluminiumoxyds durch Elektrolyte und die Adsorption der fällenden Ionen durch das wasserhaltige Oxyd. Die Ergebnisse bestätigen diejenigen, welche bei ähnlichen Verss. mit wasserhaltigem Ferrioxyd (l. c.) gewonnen wurden. Die zur Ausflockung von kolloidalem, wasserhaltigem Aluminiumoxyd erforderlichen Konzz. wurden für eine Anzahl von Elektrolyten bestimmt. Macht man die Annahme, daß das am stärksten adsorbierte Ion in der geringsten Konz. ausflockt u. umgekehrt, so werden die (in Form ihrer K-Salze angewandten) Anionen in der folgenden Reihenfolge adsorbiert: $Fe(CN)_6'''' > S_2O_8'' > Fe(CN)_6''' >$ Citrat $> SO_4'' > C_2O_4'' >$ Phosphat $> CrO_4'' > S_2O_6'' > Cr_2O_7'' > Cl' > NO_3' > Br' > J'$. Diese Reihenfolge ergibt sich, wenn die Fällungswerte in Äquivalenten ausgedrückt werden; drückt man sie in Mol aus, so vertauschen $Fe(CN)_6'''$ und S_2O_8'' ihre Plätze. Die Adsorption der fällenden Ionen wurde durch direkte Analyse bestimmt; das analytische Verf. ist in jedem einzelnen Fall angegeben. Die Beststt. wurden auf mehrwertige Ionen beschränkt, weil die adsorbierte Menge einwertiger Ionen so gering ist, daß der Nd. beim Auswaschen infolge der Entfernung des Fällungsmittels sogleich peptisiert wird. Die Mengen der von dem ausgeflockten Kolloid mitgeführten Anionen sind einander auch nicht annähernd äquivalent. Obwohl durch die Adsorption äquivalenter Mengen der einzelnen Ionen eine ganz bestimmte Menge des Kolloids gefällt wird, sind die mitgeführten Ionenmengen im allgemeinen nicht äquivalent, weil auch die neutralen Teilchen eine Adsorption ausüben, deren Betrag von der Adsorbierbarkeit der Ionen abhängt Hinsichtlich der Adsorption erhält man die folgende Reihe, in der das am stärksten adsorbierte Ion an erster Stelle steht: Phosphat $> Fe(CN)_6'''' > Fe(CN)_6''' > C_2O_4'' > SO_4'' > CrO_4'' > S_2O_8'' > S_2O_6'' > Cr_2O_7''$. Die aus den Fällungswerten der Elektrolyte abgeleitete Reihenfolge der Ionen stimmt mit der durch direkte Analyse ermittelten somit nicht überein, weil die Fällungswerte der Elektrolyte nicht ausschließlich durch die Valenz und die Absorbierbarkeit der fällenden Ionen bestimmt werden. Wie Ishizaka (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 97; C. **1913**. I. 2079) fand, wird $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw. von gepulvertem Al_2O_3 in K_2CrO_4 umgewandelt. Der Grund liegt in der starken selektiven Adsorption, welche Al_2O_3 auf das H'-Ion ausübt, infolge deren das Gleichgewicht $Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftharpoons 2H' + 2CrO_4''$ beständig nach rechts verschoben wird. Kolloidales Aluminiumoxyd, welches durch Adsorption von H'-Ion stabilisiert ist, übt auf das Gleichgewicht nur einen vergleichsweise schwachen Einfluß aus. (Journ. Physical Chem. **24**. 630—63. Nov. 1920. Houston, Texas. Department of Chem. The Rice Inst.) Böttger.

F. Grandjean, *Über die Existenz bestimmter äquidistanter Ebenen senkrecht zur optischen Achse bei anisotropen Flüssigkeiten (flüssigen Krystallen)*. Um die Farbenerscheinungen zu erklären, die negative, anisotrope Fll im reflektierten Lichte zeigen, hat man die Hypothese aufgestellt, sie seien in parallele Schichten konstanter Dicke geteilt, an deren Oberfläche das Licht reflektiert würde. Vf. hat feststellen können beim Studium der stark doppelbrechenden und stark rechts drehenden Fl. des *Amylcyanbenzalaminocinnamats* (Präparat von Mauguin), daß, trotz ihrer geringen Dicke, derartige Schichten u. Mk. sichtbar zu machen sind. In einen frisch erzeugten Spaltriß eines ausgezeichnet spaltenden Minerals (wie z. B. Glimmer) wird ein wenig der Substanz eingebracht und auf dem heizbaren

Tisch des Krystallisationsmikroskopes erwärmt, bis die anisotrope Fl. auftritt. Diese zeigt sich dann, besonders zwischen gekreuzten Nikols, in der Begrenzung parallele Streifen verschiedener Dicke geteilt. Die Dicke ist vor Ausfüllung des Spaltrisses mit der Fl. mit Hilfe der Newtonschen Farbenringe zu bestimmen. — Diese „Niveaulinien" sind auch bei freier Oberfläche der Tropfen der Fl. auf einer Spaltfläche eines Minerals zu beobachten. Dabei treten in den Schichten gleicher Dicke eigentümliche, in gleichsinnigen Bogen gekrümmte Kurven auf, deren Krümmungssinn mit dem Sinn des optischen Drehungsvermögens der Fl. übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 71—74. 3/1.) Spangenberg.

Étienne Rengade, *Über die isotherme Konzentration einer aus zwei Salzen mit verschiedenen Ionen hergestellten Lösung.* Theoretische Ableitung der Verhältnisse, die beim isothermen Verdampfen einer Lsg. von α Mol NH_4NO_3 und β Mol NaCl eintreten, in der sich also das Gleichgewicht

$$\underset{p}{NH_4NO_3} + \underset{q}{NaCl} \rightleftharpoons \underset{r}{NaNO_3} + \underset{s}{NH_4Cl}$$

einstellt, wenn p, q, r und s die Konzz. der 4 Salze sind. Ist $\alpha < \beta$, so scheidet sich zuerst NaCl, alsdann NH_4Cl und endlich $NaNO_3$ aus, worauf beim weiteren Eindampfen eine stufenweise Wiederauflösung des NaCl stattfindet. Ist $\alpha > \beta$, aber β nahezu gleich, so geschieht zunächst dasselbe, dann aber erfolgt eine vollständige Wiederauflösung des NaCl, u. die Zus. der Fl. wird wieder veränderlich; q wird kleiner, und p wächst, bis die Fl. an NH_4NO_3 gesättigt ist und, sich dieses Salz nunmehr ausscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 218—20. 21/1.*) Bö.

Walter Rosenhain, *Die Härte fester Lösungen.* Die Raumgitter der verschiedenen Metallkrystalle unterscheiden sich sowohl durch die Natur der Gitter, als auch durch die Abstände zwischen den Atomen. Besitzen 2 Metalle übereinstimmende krystallinische Eigenschaften, so können sie in jedem Verhältnis eine feste Lsg. bilden, bei geringerer Ähnlichkeit ist die Löslichkeit begrenzt: Die Anordnung der Atome im Raumgitter des Metalles *A* kann nicht unzerstört weiter bestehen, wenn einige der *A*-Atome durch *B*-Atome ersetzt werden. Die Kräfte, die in diesem Falle auf das *A*-Atom einwirken, sind nicht dieselben, als wenn nur *A*-Atome die benachbarten Stellen einnehmen. Es muß sich in den Kräften ein Mangel an Symmetrie geltend machen, der eine Verdrängung des Atoms *A* zur Folge hat. Dadurch wird der Energieinhalt des Systems beeinflußt, und zwar um so mehr, je bedeutender die Zerstörung des Raumgitters ist, was wiederum von der Anzahl der eingeführten *B*-Atome abhängt. Bei steter Zunahme von *B* wird ein Punkt erreicht, wo der Energieinhalt des Systems, als ein Ganzes betrachtet, geringer sein würde, wenn die Atome von *B* getrennt in einem eigenen Raumgitter angeordnet wären. Dann ist die Grenze der festen Löslichkeit von *B* in *A* erreicht. Bei vollkommener Kenntnis der zwischen den benachbarten Atomen wirksamen Kräfte würde es möglich sein, die Grenzkonz. jeglicher festen Lsg. aus dem Charakter der betreffenden Atome zu berechnen. Bei dem heutigen Stande der Wissenschaft können wir nur sagen: Je größer die Zerstörungen des Raumgitters durch die Nachbarschaft gel. Atome ist, um so beschränkter ist die Löslichkeit von *B* in *A*. Während des Bildungsprozesses der festen Lsg. hängt viel von der Gleichmäßigkeit ab, mit der die *B*-Atome im Raumgitter von *A* verteilt sind. Bei konz. Lsg. muß eine Tendenz vorhanden sein, zu derjenigen Anordnung zu gelangen, welche dem geringsten Energieinhalt entspricht. Ist diese Anordnung s., so folgt daraus, daß die gel. Atome in einem Krystall derart verteilt sind, daß sie ein sekundäres Raumgitter bilden. Diese Schlußfolgerung wäre auf dem Wege der X-Strahlenanalyse zu prüfen. Es wäre ferner festzustellen, daß das Vorhandensein eines solchen Raumgitters der gel. Atome nicht auf die Existenz getrennter *B*-Krystalle zurückzuführen ist.

Die Zerstörung eines Raumgitters von *A*-Atomen durch den Eintritt von *B* beeinflußt die physikalischen Eigenschaften des Materials, insbesondere die Härte desselben. Plastische Deformationen der Metalle findet durch Verschiebung der Gleitflächen statt. Eine Zerstörung des Raumgitters vernichtet die Gleitflächen um so mehr, je bedeutender sie ist. Es ist also auch die härtende Wrkg., die ein Metall auf das andere in Form seiner festen Lsg. ausübt, in erster Annäherung seiner festen Löslichkeit in demselben indirekt proportional. Vf. führt zur Bestätigung seiner Ansichten verschiedene Beispiele an (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 196—202. Juni. [22/3.].) Brehmer.

V. Cofman, *Kolloidchemie: Eine falsche Bezeichnung*, weil in dieser Wissenschaft kaum von eigentlicher Chemie die Rede ist. Mc C. Lewis sagte (Nature 23. 547. 1920): „Wir wissen einiges über die Viscosität der kolloiden Lsgg., über die Festigkeit der Oberflächenhärte, den Mechanismus der Schmiermittel, des Liesegang-schen Phänomens u. andere typische kolloidchemische Probleme". Sind aber denn Viscosität, Zähigkeit u. Diffusion chemische Probleme? — Wo. Ostwald widmet in seinem Handbuch dem eigentlich Chemischen nur 4 Seiten, und er betont 15-mal, daß der kolloide Zustand unabhängig sei von der chemischen Konst. (Chem. Age 5. 90. 23/7. [21/7.] Cairo.) Liesegang.

Edwin H. Hall, *Folgerungen aus der Hypothese der „dualen" elektrischen Leitung; der Thomsoneffekt.* Vf. bespricht zunächst den wesentlichen Inhalt zweier unveröffentlichter Vorträge über die Wrkg. des *Druckes* auf den *elektrischen Widerstand* und die *Peltierwärme* in *Metallen* und über die *Wärmeleitung* in Metallen. Durch Erhöhung des Druckes müßte K_a, die durch assoziierte Elektronen verursachte Leitfähigkeit, gesteigert werden, während K_f, die Leitfähigkeit durch freie Elektronen, abnehmen müßte. Die gesamte Leitfähigkeit K müßte demnach bei Druckerhöhung bei Metallen, für die $(K_f \div K_a)$ relativ klein ist, zunehmen und bei Metallen mit relativ großem $(K_f \div K_a)$ abnehmen. Da *Antimon* und *Wismut* außerordentlich kleine K-Werte aufweisen, haben sie wahrscheinlich sehr große $(K_f \div K_a)$-Werte. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß unter 20 untersuchten Metallen Sb und Bi die einzigen waren, die bei Druckerhöhung eine Abnahme der Leitfähigkeit zeigten. Wenn das Verhältnis $(K_f \div K_a)$ bei einem Metall B größer ist als bei einem Metall A, muß an der Verbindungsstelle der beiden Metalle Ionisation eintreten, wenn ein Strom von A nach B fließt; ferner muß Reassoziation vor sich gehen, wenn der Strom von B nach A fließt. Da Ionisation ohne Zweifel von Wärmeabsorption und Reassoziation von Wärmeentwicklung begleitet ist, so liegt hier eine Wrkg. vor, die eine wichtige Rolle beim Peltiereffekt spielt. Der außergewöhnlich hohe Wert von $(K_f \div K_a)$ beim Bi erklärt die Tatsache, daß Wärme absorbiert wird, wenn ein negativer Strom von irgend einem Metall nach Bi geht. Da Druckzunahme wahrscheinlich das Verhältnis $(K_f \div K_a)$ vergrößert, ist eine Wärmeabsorption zu erwarten, wenn ein negativer Strom von einem Metall, das unter hohem Druck steht, zu demselben Metall fließt, das keinem Druck ausgesetzt ist. Nennt man diese Wrkg. der Kompression positiv und den entgegengesetzten Effekt negativ, so ergibt sich, für 18 von Bridgman untersuchte Metalle, daß 13 nur positive Effekte, keines einen rein negativen Effekt, 5 gemischte Effekte (— bei 0° und + bei 100°) zeigen. Nach der in Frage stehenden Theorie müßte der Thomsoneffekt verschwinden, wenn $(K_f \div K_a) = 0$ wird. Dementsprechend müßte Druckzunahme, die eine Abnahme dieses Verhältnisses bewirkt, den Thomsoneffekt verringern. Von den 18 untersuchten Metallen zeigten 9 eine Abnahme innerhalb des ganzen Beobachtungsbereichs, 1 eine Zunahme, 1 keinerlei Änderung und 7 gemischte Effekte.

Die Wärmeleitung in einem Metall kann auf die leitende Wrkg. eines fließenden elektrischen Stromes zurückgeführt werden, indem sich freie Elektronen in der

einen Richtung, assoziierte Ionen in der entgegengesetzten bewegen; hierbei erfolgt am b. Ende Ionisation unter Wärmeabsorption und am k. Ende Reassoziation unter Wärmeentw. Eine quantitative Nachprüfung dieser Anschauung ergab Ionisationspotentiale von der Größenordnung der bei der Ionisation von Metalldämpfen beobachteten; ob so hohe Werte mit den Werten des Thomsoneffektes im Einklang stehen, ist zweifelhaft. Der weitere Ausbau der Theorie der Wärmeleitung macht zunächst noch eine genaue Unters. des Thomsoneffektes vom Standpunkt der dualen elektrischen Leitung notwendig. Folgende zwei Hypothesen werden aufgestellt und an Hand des zurzeit vorliegenden experimentellen Materials besprochen: 1. daß die rein mechanische Tendenz der freien Elektronen auf Gleichförmigkeit des Druckes im gesamten ungleich erhitzten Metall hinzielt; 2. daß die mechanische Tendenz der freien Elektronen auf einen Gleichgewichtszustand hinausgeht, der durch Wärmeverbreitung hervorgerufen wird, d. h. daß $p \div T^{1/2}$ konstant wird. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 139—54. März [29/1.] 1920. Harvard Univ. Jefferson Phys. Lab.) Bugge.

Edwin H. Hall, *Der Thomsoneffekt und die Wärmeleitung in Metallen.* Vf. hat früher (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 139; vorst. Referat) den Vers. gemacht, die experimentell gefundenen Werte für den *Thomsoneffekt* bei zahlreichen *Metallen* auf Grund der Hypothese dualer elektrischer Leitung zu erklären. Während die Werte für die Wärmeleitfähigkeit vieler Metalle bei Zimmertemp. quantitativ mit den theoretisch zu erwartenden übereinstimmten, waren die berechneten Werte für den Temp.-Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit beträchtlich größer als die beobachteten. Infolgedessen erwies es sich nötig die vom Vf. benutzten Formeln einer Revision zu unterziehen. Nach Durchführung dieser Revision, über die Näheres im Original nachgelesen werden muß, ergibt sich unter bestimmten Voraussetzungen befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 613–21. Okt. [14/7.] 1920. Harvard Univ. Jefferson Phys. Lab.) Bugge.

A. Günther-Schulze, *Die elektrolytische Ventilwirkung.* Beim Vergleich der elektrolytischen Ventilwrkg. an Al und Ta ergibt sich, daß bei ersterem Metall die reine Wrkg. außer durch Verunreinigungen besonders durch dessen Löslichkeit gestört wird. Das Ta eignet sich zur Unters. der reinen vollständigen Ventilwrkg. durch die Reinheit, in der es praktisch zu haben ist, sowie seine Unlöslichkeit in den meisten in Betracht kommenden Elektrolyten. Wenn eine elektrolytische Zelle aus einem Ventilmetall als Anode, einem geeigneten Elektrolyten und einem beliebigen indifferenten Metall als Kathode mit einer konstanten Formierungsstromdichte belastet wird, steigt die Spannung an der Zelle anfangs proportional der Einschaltungsdauer an, bis bei einer gut definierten Spannung plötzlich auf der Oberfläche des Ventilmetalles äußerst feine Fünkchen erscheinen. Von nun an steigt die Spannung an der Zelle langsamer, aber wiederum proportional der Zeit an, während die Fünkchen allmählich heller werden, bis bei einer zweiten, ebenfalls scharf markierten Spannung eine neue Art von Funken auftritt, und die Spannung völlig oder fast völlig zu wachsen aufhört. Die Formierung der Zelle ist dann zu Ende. Die Spannung, bei der die ersten Funken erscheinen, nennt Vf. Funkenspannung, die Spannung der Funken zweiter Art Maximalspannung. Es sind insgesamt 12 Erscheinungsgruppen innerhalb der elektrolytischen Ventilwrkg. zu unterscheiden, die in oft verwickelter Weise von den Variablen Ventilmetall, Art und Konz. des Elektrolyten, Temp., Stromdichte und Spannung, abhängen. Die vorliegende erste Veröffentlichung der neuen Durcharbeitung des Gebietes durch den Vf. beschränkt sich auf vier dieser Erscheinungsgruppen, nämlich den Gradienten, die Dicke der festen Schicht, Dicke der wirksamen Schicht und den Wrkg.-

Grad der Formierung (O_2-Entw.). Als Material dienten ein von Siemens und Halscke gelieferter Ta-Stab von 4 mm Dicke und 200 mm Länge, sowie ein Ta-Blech von 0,15·60·100 cmm. Beide wurden vor Beginn jedes Vers. hochglanzpoliert. Die Oberflächenbeschaffenheit des Ta, sowie seine Vorbehandlung spielen für die Resultate eine wichtige Rolle. Jegliche Berührung der fertig polierten Ta-Elektrode mit unl. oder passiven Metallen wie Pt oder Fe z. B. durch gemeinsames Aufbewahren ist peinlichst zu vermeiden. H_2 (Erhitzung durch Bunsenbrenner, kathodische Belastung) ist sorgfältig fernzuhalten. Im Gegensatz zu den Resultaten beim Al besteht bei Ta zwischen der Dicke der bei der Formierung gebildeten festen Oxydschicht und der der wirksamen Gasschicht eine feste, nur von der Dicke beider Schichten abhängige, von der Formierungsdichte, dem Elektrolyten, der Temp. unabhängige Beziehung. Die Dicke der festen und der wirksamen Schicht sind jedoch nicht identisch. An verschiedenen Elektrolyten wurden dabei verwandt: Heptylsaures Na, Na_2MoO_4, Na_2SO_3, NaOH, H_3PO_4, H_2SO_4, $Na_2B_4O_7$, CH_3COONa, K_2CdCy_4, K_2HgCy_4, $KAgCy_2$, K_2ZnCy_4, KCN, KNO_3, $NaPO_3$. Die einzige Ausnahme von den angeführten Regeln bildet $KAgCy_2$, was sich aus der anodischen Abscheidung von Silberoxyd erklärt. Der formierende Strom bewirkt B. der wirksamen Schicht, B. der festen Schicht und Entw. freien O_2. Der Wrkg.-Grad der Formierung nimmt mit steigender Formierungsstromdichte erst schneller, dann langsamer zu. Bei sehr geringer Stromdichte besteht Passivität. Er ist von der Konz. des Elektrolyten unabhängig, solange die Konz. nicht sehr groß wird; er nimmt mit steigender Temp. ab. (Ann der Physik [4] **65**. 223—46. 14/6. [28/2.]; Charlottenburg, Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.) Byk.

Emil Baur, *Über die Wasserelektrolyse und die Knallgaskette.* In einem quadratischen Kasten aus Eisenblech wird W. enthaltendes NaOH geschmolzen u. zwischen rechteckigen Elektroden aus Fe elektrolysiert. Jede Elektrode ist in einer rechteckigen Glasglocke eingeschlossen, in deren Deckfläche zwei mit seitlichen Gasableitungsröhren versehene eiserne Röhren eingefügt sind. In der Achse der Röhren verläuft, von der Röhrenwand isoliert, je eine Eisenstange, durch welche den Elektroden der Strom zugeführt wird. Im ganzen sind vier Glocken und ebensoviel Elektroden vorhanden, von denen zwei als Kathoden, zwei als Anoden dienen. In das geschmolzene NaOH wird überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Zwischen den Tempp. $t = 260$ u. 350° ändert sich die Badspannung π linear mit der Stromdichte i und der Temp., wobei i zwischen 370 Amp./qm und 1500 Amp./qm schwankte, und zwar ist innerhalb dieser Grenzen bei 325°: $\pi = 1{,}28 + 0{,}0004\,i$ und bei 1000 Amp./qm: $\pi = 2{,}265 - 0{,}0018\,t$. Bei 325° u. 1000 Amp./qm ist sonach $\pi = 1{,}68$ Volt. Nach Abzug von 1,28 Volt für Polarisation verbleibt für den inneren Widerstand der Spannungsabfall 0,4 Volt. Die Reinheit des entstehenden H_2 u. O_2 wurde zu rund 94%, die Stromausbeute zu über 90% ermittelt.

Ferner beschreibt Vf. eine Knallgaskette, deren Elektrolyt das geschmolzene Gemisch von 60% NaOH u. 40% KOH bildet. Durch zwei in die Schmelze tauchende Röhren, deren untere Öffnung durch einen zur Vergrößerung der Oberfläche dienenden, verschieden konstruierten Rost lose verschlossen ist, werden einerseits H_2, andererseits Luft (beide Gase auf, bezw. 120 und 180° vorgewärmt) eingeleitet. Die Stromspannungskurven wurden für die Badtemperaturen 400 und 450° aufgenommen, wobei die Elektroden entweder durch eine kurz dauernde Elektrolyse zuvor aktiviert wurden oder nicht. Bei 0,8 Volt Klemmenspannung betrug für die erste Temp. die Elektrodenbelastung je nach der Form des Rostes und der Vorbehandlung der Elektroden zwischen 430 und 600 Amp./qm, die auf die Badfläche bezogene Stromdichte zwischen 43 und 56 Amp./qm; für die zweite Temp. sind die entsprechenden beobachteten Grenzwerte 570 und 120 Amp./qm,

bezw. 53 und 120 Amp./qm. Bei 350° ist die Kette in ihrer Leistung sehr herabgesetzt, bei 300° versagt sie praktisch vollständig.

Den Schluß bilden Betrachtungen über die Verwendbarkeit der Versuchsergebnisse zum Bau eines Wasserstoffakkumulators. (Helv. chim. Acta 4. 325—33. 2/5. [27/3.] Zürich, Eidgen. techn. Hochschule.) Böttger.

Fr. Jirsa, *Die Verhältnisse auf Kupferanoden in alkalischen Laugen.* Das Potential einer in KOH polarisierten Cu-Anode wurde gemessen, und es wurde gefunden, daß Zusatz von H_2TeO_4 eine Cu-Anode nicht zeitweilig depolarisiert, wie dies nach den Unterss. des Vfs. (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 146; C. 1919. III. 112) beim Ag der Fall ist. Das Potential der ohne H_2TeO_4 zubereiteten Elektrode Cu | Cu_2O_2 sinkt beim Ausschalten des polarisierenden Stromes schnell auf Null, während das Potential derselben Elektrode, die in Kalilauge mit einem Zusatz von H_2TeO_4 zubereitet ist, konstant bleibt. Die EK. der Kombination (Pt)Cu | $Cu_2O_2 \cdot CuO \cdot 2K_2TeO_4$, 7-n. KOH, $Cu(OH)_2$ | 1-n. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg (das metallische Cu war in einer Pt-Schale elektrolytisch abgeschieden) beträgt +0.22 Volt (bei 18°). Bei der Elektrolyse von KOH durch Wechselstrom von 49 Perioden zwischen Cu-Elektroden oxydiert sich das Cu, auch wenn die Möglichkeit einer Luftoxydation ausgeschlossen ist, und das Cu einwertig in Lsg. geht. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 30—34. 1/1. 1921. [Januar 1920.] Prag, Lab. f. physik. Chemie der böhmischen Technik.) Böttger.

I. M. Kolthoff, *Die Anwendung der Wasserstoffelektrode.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor dem Natur- en Geneeskundig Congres über Grundlagen und Bedeutung der Anwendung der Wasserstoffelektrode. Aus dem Vortrage ist besonders hervorzuheben: Abweichungen bei der Best. von [H˙] bei Anwesenheit vieler Neutralsalze. Unterschied zwischen [H˙] und Aktivität der H-Ionen. Anwendung der Elektrode in der reinen Chemie (Konstitutionsbestst., Solvolyse, Kolloidchemie, analytische Chemie, Dissoziationserscheinungen). Wrkg. von Enzymen und deren Bedeutung für den Organismus. Bedeutung von [H˙] für Futtermittel- und landwirtschaftliche Chemie, in der Bakteriologie und Biologie. (Chem. Weekblad 18. 468—72. 30/8. [März.] Utrecht.) Groszfeld.

Wilder D. Bancroft, *Elektromotorische Kräfte.* Zur Ableitung der Formeln für die EK. der fünf umkehrbaren Ketten: Ketten mit umkehrbaren Metallelektroden; Amalgamketten; Gasketten; Oxydations- und Reduktionsketten; Affinitätsketten werden in der Regel fünf mehr oder weniger verschiedene Wege eingeschlagen. Man kann die Formeln jedoch, wie schon Haber (Ztschr. f. Elektrochem. 7. 1045; C. 1902. I. 159) hervorgehoben hat, von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus ableiten, wenn man von der van't Hoffschen Gleichung für die chemische Affinität A bei einem umkehrbaren Vorgang ausgeht, aus der sich die EK. $E = \frac{RT}{nF}$ lognat. $K \frac{\sum p_1}{\sum p_2}$ ergibt, wenn sich $\sum p_1$ auf die bei dem Vorgang verbrauchten, $\sum p_2$ auf die bei dem Vorgang entstehenden Stoffe bezieht. Die Anwendung dieser allgemeinen Formel auf die einzelnen Ketten wird gezeigt. Um die Verdienste von Nernst gebührend hervortreten zu lassen, schlägt Vf. vor, zunächst die Nernstsche Formel für die Potentialdifferenz zwischen einem Metall u. der Lsg. eines seiner Salze abzuleiten, die Formel alsdann auf Konzentrationsketten, das Clarksche und das Daniellsche Element unter gleichzeitiger Einführung von Ostwalds Erklärung der Elektroden 2. Ordnung anzuwenden, und dann die allgemeine Gleichung van't Hoffs abzuleiten und sie auf die bisher betrachteten Ketten anzuwenden. Es ist logischer, abweichend von der geschichtlichen Entw., die Amalgamketten nach den Oxydations- und Reduktionsketten und vor den Gasketten zu betrachten. (Journ. Physical Chem. 20. 64—75. Jan. 1916. Cornell Univ.) Böttger.

A. Günther-Schulze, *Zum Verhalten elektrolytischer Ionen in festen Körpern. II. Dissoziationsverhältnisse im Permutit.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 330; C. **1919**. III. 944.) Vf. untersuchte die elektrolytische Leitfähigkeit und die Änderung des Mol.-Volumens von Permutitgemischen beim Basenaustausch K—Cd, K—Pb, Li—Cd u. K—Cr. Die gute Übereinstimmung zwischen den Messungen und dem mittels der Formeln, die aus theoretischen Überlegungen abgeleitet wurden, berechneten Werten dürfte, vorbehaltlich weiterer Bestätigung durch Vermehrung der Unterss., zu dem Schlusse berechtigen, daß die bei Ableitung der Formeln zugrunde gelegten Annahmen richtig sind, daß sich also folgendes ergibt: 1. Die Dissoziationsverhältnisse von K- u. Li-Permutit sind annähernd die gleichen, wie die ähnlicher Salze in wss. Lsg. und ändern sich mit der Verdünnung in ähnlicher Weise. 2. Die Gesetze über die gegenseitige Beeinflussung der Dissoziation zweier Salze mit gemeinsamem Anion gelten beim festen Permutit ebenso wie in wss. Lsg. 3. Beim allmählichen Ersatz der Kationen eines stark dissoziierten Permutits durch diejenigen eines schwach dissoziierten wird die Beweglichkeit der ersteren dadurch eingeschränkt, daß die nicht dissoziierten und damit festliegenden Kationen des zweiten Permutits den für die Bewegung der freien Kationen des ersteren zur Verfügung stehenden Raum verkleinern. 4. Der Permutit paßt sich dem Raumbedürfnis jeder in ihm vorhandenen Kationenart an derart, daß jeder reine Permutit ein anderes vom Ionenvolumen seiner Base abhängiges Molvolumen hat. 5. Beim Basenaustausch ändert sich das Molvolumen proportional der ausgetauschten Menge, solange der Krystallwassergehalt des Permutits konstant bleibt. Hierdurch wird ebenfalls der für die Bewegung der Kationen verfügbare Raum und damit ihre Beweglichkeit beeinflußt. 6. Während alle bisher untersuchten Permutite 5 Mol. Krystallwasser enthalten, bindet der Chrompermutit deren 13, die in das Innere der Molekel eintreten und diese daher beträchtlich auflockern, so daß die Beweglichkeit der Chromkationen vergrößert wird und bei reinem Chrompermutit von gleicher Größenordnung ist wie in wss. Lsg. 6. Wenn beim Basenaustausch Permutitgemische sehr geringer elektrolytischer Leitfähigkeit entstehen, dauert es 10 Tage und länger, bis sich die Basen im Innern des Permutits gleichmäßig verteilt haben. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 472—80. Nov. [27/2.] 1920. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) Böttger.

P. Walden, *Über das Lösungs- und Dissoziationsvermögen nichtwässeriger Ionisierungsmittel binären Salzen gegenüber.* Die vom Vf. am $N(C_2H_5)_4J$, $N(CH_3)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$ in einer Anzahl organischer Lösungsmittel nachgewiesenen beiden Beziehungen, daß der Dissoziationsgrad bei 25° beim Sättigungspunkt in allen Lösungsmitteln konstant ist, und daß ferner zwischen der DE. ε der einzelnen Lösungsmittel und der molaren Löslichkeit μ der Basen in ihnen die Beziehung $\varepsilon/\mu^{1/3} \sim$ Konst. besteht (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 683; C. **1906**. II. 483), gelten auch für das Rhodanid $N(CH_3)_4$ CNS. Die Konstanten sind bezw. 0,380 und 34. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 34—37. 1/1. [19/4. 1920] Rostock, Chemisches Inst. der Univ.) Böttger.

G. von Hevesy, *Die Beweglichkeit der Ionen, die dem Lösungsmittel eigen sind.* Die von H. Danneel zuerst (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 249; C. **1905**. I. 1455) ausgesprochene und von R. Lorenz (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 255 und **82**. 615 [1913]; C. **1910**. II 275 und **1913**. I. 1393) weiter entwickelte Ansicht, die große Beweglichkeit des $H^{\cdot}$- und OH'-Ions sei durch eine diesen Eigenionen des W. eigentümliche Bewegung, wie sie die nach den bekannten Grothusschen Vorstellungen in jedem Elektrolyten stattfinden sollte, zu erklären, ist nicht zutreffend. Auf Grund der von Noyes und seinen Mitarbeitern ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. 335; C. **1910**. I. 1320) bei hohen Tempp. zeigt Vf. vielmehr, daß die anomale Beweglichkeit der beiden Ionen bei hoher Temp. verschwin-

det, woraus sich folgern läßt, daß sich die Ionen des W. in derselben Weise und nach denselben Gesetzen bewegen wie die übrigen ihm fremden Ionen. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man die bei hoher Temp. gefundenen Beweglichkeiten der Ionen auf Zimmertemperatur reduziert, d. h. berechnet, wie schnell sich das betreffende, in allen seinen Eigenschaften unveränderte Ion bei Zimmertemperatur bewegen würde. Dies geschieht durch Multiplikation der gefundenen Beweglichkeiten mit dem Quotienten aus den Zähigkeiten des W. bei beiden Tempp Für diese Berechnung werden Werte für die experimentell bestätigte Zähigkeit des W. von 218 und 306° mittels der Beweglichkeit des Acetations abgeleitet. Diese Werte sind bezw. 0,001205 und 0,000927 cgs.

Der Vergleich der Beweglichkeit des $H^{\cdot}$ Ions und der H_2-Molekel im elektrischen Felde ergibt, daß sich bereits die letztere sehr schnell im Vergleich zu den „normalen" Ionen bewegt und nur etwa $1^1/_2$ mal langsamer als das erstere. Auch diese Feststellung spricht gegen eine besondere Art der Beweglichkeit der Ionen des W. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 21—24. 1/1. [31/3.].) Böttger.

F. E. Bartell und **O. E. Madison**, *Anomale Osmose mit Goldschlägerhautmembranen. Chloridlösungen in Gegenwart von Säuren und Basen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Journ. Physical Chem. **24**. 444; C. **1920**. III 658) wurde der Einfluß festgestellt, den die Ggw. von HNO_3 oder von NaOH auf die anomale Osmose der Chloride vom K, Na, Li, Ba, Mg, Al und Th durch Goldschlägerhaut in W. ausübt. Säure und Base wurden entweder in den Fll. zu beiden Seiten der Membran oder nur auf der Seite, auf der sich die Lsg. befand, oder endlich nur auf der Seite, die an das destillierte W. grenzte, hinzugefügt. Ferner wurde die EK. der 0,05 molaren Chloridlösungen bei der Berührung mit derselben Lsg. gemessen, wenn sie in bezug auf HNO_3 oder NaOH 0,5-, 0,05- oder 0,005-molar war. Die Verss. zeigen, daß die Ggw. von Säure oder Alkali eine ausgesprochene Wrkg. auf die Osmose der Salzlösungen ausübt, und daß dadurch nicht nur das Vorzeichen der elektrischen Ladung der Capillarwandung, sondern auch dasjenige der Ladung der Membranoberfläche geändert werden kann. Dabei ist die Konz. an Säure und Base von wesentlicher Bedeutung. Während z. B. die Osmose neutraler Lsgg. von KCl abnorm klein ist, zeigt die Lsg., die gleichzeitig hinsichtlich der HNO_3 0,001- oder 0,01-molar ist, eine abnorm große positive Osmose, die aber wieder sehr klein oder selbst negativ wird, wenn die Lsg. an HNO_3 0,1-molar ist. Ebenso bewirkt NaOH eine Abnahme der Osmose bis zu einem negativen Wert. Lsgg. von $MgCl_2$ verhalten sich ähnlich. Lsgg von $ThCl_4$ zeigen eine abnorm große positive Osmose, die durch Zusatz einer geringen Menge Säure verringert und durch Zusatz von mehr Säure abnorm klein oder sogar negativ wird. Geringe Mengen Alkali vermindern die positive Osmose nur wenig, größere Mengen drücken sie stark herab, so daß die Osmose schließlich negativ wird. Die an reines W. grenzende Fläche der Goldschlägerhaut ist negativ elektrisch; der isoelektrische Punkt wird schon bei geringen Säurekonzz. (0,0001-molar) erreicht, die wenig anders sind, wenn zu den Chloridlösungen Säure gefügt wurde. Die Verss. bestätigen die Richtigkeit der früher aufgestellten Grundsätze. (Journ. Physical Chem. **24**. 593—607. Nov. 1920 Univ. v. Michigan.) Böttger.

Phrixos Theodorides, *Thermomagnetische Untersuchung einiger wasserfreier paramagnetischer Verbindungen in festem Zustande.* Im wesentlichen schon früher referiert (C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 948; C. **1921**. III. 95). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **3**. 5—54 Jan./Febr. 137—63. März/April.) Bugge.

E. Warburg, *Zum Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen.* Vf. macht zunächst Mitteilung von einer Anzahl experimenteller Einzelheiten, die er bei seinen Arbeiten angewendet hat (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1919**. 960; C. **1920**. I. 199). Die Angaben betreffen den Resonanztransformator

von H. Boas, dessen Induktivität inzwischen von Schering gemessen wurde; den Einbau der Funkenstrecke und die spektralen Vorrichtungen zur Zerlegung des von den Zn-Elektroden ausgesandten Lichtes (Spannung bei hin- und hertanzendem Funken im Mittel etwa 12000 Volt); die Vorrichtungen zur näheren (photographischen) Unters. des Funkens; den Nachweis der Unbrauchbarkeit der Hg-Bogenlampe zur Ermittlung der spezifischen photochemischen Wrkg. in den vom Vf. untersuchten Fällen; den Bau und die Eichung der benutzten Bolometer; die Schaltung der Wheatstoneschen Brücke; die Messung der zur Best. der spezifischen photochemischen Wrkg. notwendigen von dem Photolyten absorbierten Strahlung in g-cal.

Sodann berichtet Vf. über das Ergebnis von Verss. zur Best. der spezifischen photochemischen Wrkg. für die Ozonisierung von O_2 durch Strahlen von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}207\ \mu$ nach einer verbesserten Methode, die bei Anwendung des O_2-Drucks 47,5 kg/qcm zu dem Mittelwert $\varphi \cdot 10^5 = 1{,}514$ führten. Diese Zahl ist um 3,8% höher als der von dem Äquivalentgesetz geforderte Wert 1,457. Nach Beseitigung der noch vorhandenen Fehlerquellen dürfte die innere Übereinstimmung der Ergebnisse eine weitere Steigerung erfahren. Bei Anwendung von Strahlen der Wellenlänge $\lambda = 0{,}253\ \mu$ und dem O_2-Druck 97 kg/qcm wurde bei 3 Verss. $\varphi \cdot 10^5 = 0{,}991$; 1,043 und 1,246 gemessen (im letzten Fall war die Einstellung etwas nach den kürzeren Wellen hin verschoben), während das Äquivalentgesetz $\varphi \cdot 10^5 = 1{,}78$ erfordert. Der Wert ist somit viel zu klein und bleibt sogar hinter dem für $\lambda = 0{,}207\ \mu$ beobachteten zurück.

Zu der Arbeit von O. Stern und M. Volmer (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **19**. 275; C **1920**. III. 298) bemerkt Vf., es sei nicht statthaft, den Schluß, daß bei Zusatz eines indifferenten Gases der Umsatz allmählich abnehmen müsse, zu dem diese Forscher auf Grund der zuerst von J. Stark (Physikal. Ztschr. **9**. 898; C. **1909**. I. 496) gemachten Annahme der Fähigkeit einer Molekel, Strahlungsenergie aufzunehmen und durch Weitergabe an andere Molekeln chemische Rkk. herbeizuführen, auf den Fall der Ozonisierung des O_2 zu übertragen, weil Vf. tatsächlich bei kürzeren Wellen nur kleine Abweichungen gefunden hat, und das Äquivalentgesetz für $\lambda = 0{,}207\ \mu$ nahezu erfüllt ist (s. o.). Ebenso ist die Bemerkung schwerlich zutreffend, daß die Hypothese, nach der die Molekülspaltung der primäre chemische Vorgang ist, unhaltbar sei, da der Dampf von J_2 beim Erwärmen auf 1500° bei 730 mm Druck ausgiebig in Atome zerfällt, und es im Hinblick auf den Umstand, daß das Quantum der Wellenlänge 0,207 μ gleich der mittleren kinetischen Energie einer Gasmolekel bei 46000° ist, schwer verständlich sein würde, weshalb diese Energie, einer HJ-Molekel zugeführt, diese nicht zum Zerfall bringen sollte.

Bei ihren Verss., die Lebensdauer des aus dem Chlor entstehenden Prod., auf welches bei der Bestrahlung von Chlorknallgas die primäre photochemische Wrkg. ausgeübt wird, zu bestimmen, sind Volmer (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 494; C. **1914**. II. 1183) einerseits, Bodenstein und H. S. Taylor (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 202; C. **1916**. II. 545) andererseits, zu den außerordentlich kleinen Werten $< {}^1/_{1000}''$, bezw. ${}^1/_{1600}''$ gekommen. Vf. berechnet diesen Wert der Lebensdauer mittels der kinetischen Gastheorie unter der von Nernst gemachten Voraussetzung, daß die primären Prodd. der Strahlung Cl-Atome sind, sowie unter der der weiteren Annahme, daß jedes absorbierte Quantum zwei Cl-Atome liefert, und daß endlich jeder Zusammenstoß zwischen zwei Cl-Atomen deren Wiedervereinigung zu Cl_2 zur Folge hat. Die Rechnung führt zu einem Resultat, welches mit dem negativen Versuchsergebnis von Bodenstein und Taylor nicht verträglich ist.

Endlich weist Vf. darauf hin, daß die chemische Wrkg. der stillen Entladung keinesfalls ein elektrolytischer Vorgang ist, da bei der Entladung eines elektrischen Elementarquantums die Elektrolyse stets nur ein einwertiges Atom liefert, die stille

Entladung jedoch eine große, mit den Entladungsbedingungen veränderliche Zahl solcher Atome. Dagegen ist die stille Entladung als der Bestrahlung verwandt anzusehen, da nach den Verss. von Regener (Ann. der Physik [4] **20**. 1033; C. **1906**. II. 1470) beide Einww. in zahlreichen Fällen die gleichen Rkk. herbeiführen. Vf. erörtert diesen Parallelismus an dem Beispiel der Ozonisierung des O_2 und der Zers. des NH_3 in der Siemensschen Ozonröhre unter Zugrundelegung der Versuchsergebnisse, die er in Gemeinschaft mit Leithäuser (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **6**. 227; Ann. der Physik [4] **20**. 734; C. **1906**. II. 743) für den ersten und R. Pohl (Ann. der Physik [4] **21**. 879; C. **1907**. I. 930) für den zweiten Vorgang erhalten hat. Der Vergleich führt zu dem Ergebnis, daß wenn, wie es wahrscheinlich ist, die Wrkg. der stillen Entladung größtenteils auf Ionenstoß beruht, ein Ion auf seinem Wege durch das Gas ungefähr die 4-fache Anzahl von O_2- als von NH_3-Molekeln spaltet; daß ferner 1 g-cal. elektrischer Energie einer Siemensröhre zugeführt ungefähr die 3-fache Anzahl von O_2- als von NH_3-Molekeln spaltet, und daß andererseits 1 g-cal. absorbierter Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0{,}207\ \mu$ ungefähr die 9-fache Anzahl von O_2- als von NH_3-Molekeln spaltet. O_2 wird somit sowohl durch die stille Entladung als durch Bestrahlung leichter gespalten als NH_3. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 133—42. 1/4. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) Bö.

P. Lasareff, *Untersuchungen über das Grundgesetz der Photochemie.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **24**. 661; C. **1908**. I. 200). In einer Stahlbombe wirkt O_2 mit variablem Druck bis 120 Atmosphären auf einen Farbstoff, der auf eine eingelassene Glasplatte niedergeschlagen ist, durch die er mit monochromatischem Licht (590 $\mu\mu$) belichtet wird. Der Bleichprozeß wird mit dem Spektralphotometer von Lummer und Brodhun untersucht. Die Verss. führen zu dem Gesetz für das Ausbleichen: $-dC/dt = \alpha_0(1 - C^{-KC})(1 - C^{-K_1C_1})$ [C = Farbstoffkonz., C_1 = Sauerstoffdruck, α_0, K, K_1 Konstanten], das nur vermutungsweise begründet wird. Vf. nimmt während der Rk. ein Springen von Elektronen in entfernte Quantenbahnen an, das bis zur Ionisation führen kann. Im Institut des Vfs. hat Stschodro Proportionalität zwischen der Menge ionisierter und im Licht sich zersetzender Farbstoffmolekeln nachgewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 94—97. 17/6. [12/4.] Moskau, Physik. Inst. des Wissensch. Inst.) Wohl.

R. Glocker und **W. Traub**, *Das photographische Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen.* (Vgl. Friedrich u. Koch, Ann. der Physik [4] **45**. 399.) Die photographische Schwärzung wird als Funktion der Expositionszeit und der Wellenlänge untersucht. Absolute Strahlungsintensität wird nicht gemessen. Die Vff. erzeugten mit einer Coolidgeröhre einen auf 0,8% konstanten Röntgenstrom, der auf verschiedenen Elementen eine Sekundärstrahlung von 1,1 bis 0,39 Å. erzeugte, die in der von Glocker (Fortschr. a. d. Gebiet der Röntgenstr. **24**. 91 [1916]) gegebenen Anordnung in wenigen Minuten eine starke Schwärzung auf der Platte hervorrufen konnte. Es werden Hauff-Röntgenplatten und Adurolentw. angewandt. Die Form der Schwärzung-Expositionszeitkurven hängt von den Entwicklungsbedingungen ab.

Für die photographische Schwärzung S durch Röntgenstrahlen ist im Gegensatz zum Licht kein Schwellenwert vorhanden. Die Schwärzungskurve als Funktion der Zeit verläuft genau linear bis etwa $S = 0{,}6$, von $S = 1{,}3$ aufwärts ist die Schwärzung genau proportional dem Logarithmus der Zeit. Es ergeben sich für alle Wellenlängen gleiche Schwärzungskurven, so daß also die Intensität eines beliebigen konstanten Strahlengemisches photographisch bestimmt werden kann. Der Koeffizient p im Schwarzschildschen Gesetz $i \cdot t^p = \text{konst.}$ für gleiche Schwärzung (i = Lichtintensität, t = Expositionszeit) wird zu $0{,}98 \pm 0{,}01$ gefunden. (Physikal. Ztschr. **22**. 345—52. 15/6. [13/5.] Stuttgart, Phys. Inst. und Röntgen-Lab.) Wohl.

Lise Meitner, *Radioaktivität und Atomkonstitution.* Vf. bespricht die Lehre von den Isotopen u. die Verschiebungssätze. Sie entwickelt aus der Formel $N = m\alpha + n(\alpha' + 2\beta) + pH + (p+q)e$ (N = Zahl der Kernbestandteile, α = „unkompensierter“, α' = „neutralisierter“ He-Kern, H = H-Kern, β und e = Elektronen, m, n, p, q = ganze Zahlen, n, p, q inkl. 0) folgende mögliche radioaktiven Umwandlungsschemata: 1. eine Reihe aufeinanderfolgender α-Umwandlungen, 2. eine α'-Umwandlung der 2 β-Umwandlungen folgen, 3. eine β-Umwandlung, auf die zwei sich wieder schließende Zweige, $\alpha'-\beta$, bezw. $\beta-\alpha'$, folgen, 4. eine Verzweigung der Form $<_{\alpha}^{\alpha'}$ oder $<_{\beta}^{\alpha}$, die durch Spaltung zu zwei selbständigen Reihen führt. Die einzige Unstimmigkeit besteht bei der Umwandlung von *U Y*. (Naturwissenschaften **9**. 423—27. 3/7. Berlin-Dahlem.) Wohl.

Hans Th. Wolff, *Über die Abhängigkeit der Reichweite der α-Strahler von der Anzahl der Bestandteile ihrer Atomkerne.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **22**. 171; C. **1921**. III. 854.) Die Reichweite R der α-Strahler wird als Funktion der Anzahl der im Kern angenommenen Elektronen, He-Kerne und X_3-Teilchen (Masse = 3, Ladung = 2) dargestellt. Es gilt $R = \eta_1 (n - {}^3/_4 n_3)^{\xi}$ (n = Gesamtzahl der Partikel, n_3 = Zahl der X_3-Teilchen, η_1 und ξ Konstanten). η_1 und ξ haben für die 3 Zerfallsreihen dieselben Werte, der mittlere Fehler der berechneten R-Werte beträgt 1%. Für die Anfangsreihe der U-Ra-Familie bis Ra eingeschlossen gelten andere Konstanten. (Physikal. Ztschr. **22**. 352—53. 15/7. [18/5.] Dresden.) Wohl.

Gerhard C. Schmidt, *Über Luminescenz in festen Lösungen.* In organischen Substanzen wie Gelatine eingebettete Anilinfarbstoffe fluorescieren, was Vf. dem Charakter dieser Gemische als fester Lsgg. zuschreibt. Er weist dieser Arbeit nach, daß die Fluorescenz ausbleibt, wenn man es mit Adsorption statt mit einer eigentlichen festen Lsg. zu tun hat. Um zu prüfen, ob tatsächlich die gel. Stoffe sich in Bezug auf Luminescenz anders verhalten wie die adsorbierten, wurde eine große Anzahl von Präparaten dargestellt, von denen die Adsorptionsisothermen bereits gemessen sind, und wo also zweifellos der Farbstoff sich nur an der Oberfläche niederschlägt. Als Farbstoffe kamen zur Verwendung: Modebraun, Bismarckbraun, Chinolingelb, Kongorot, Ponceaurot, Eosin, Wasserblau, Methylenblau, Methylviolett und Nigrosin; als adsorbierende Stoffe: Knochenkohle, Rohrkohle, $SrCO_3$, $SrSO_4$, SiO_2, K_2SO_4 und Harnsäure. Untersucht wurden die Präparate mit Hilfe der Uviollampe, einer gewöhnlichen elektrischen Lampe oder des Phosphoroskops. In keinem Fall war eine Spur von Fluorescenz zu beobachten. Hiernach ist kein Fall bekannt, wo ein Stoff, der unzweifelhaft adsorbiert ist, fluoresciert. Es wird gezeigt, daß die gewählten Farbstoffe, in anderen Stoffen wie Gelatine und Phthalsäure eingebettet, zu leuchten vermögen. Um den Einwand zu entkräften, daß vielleicht die Fluorescenzfähigkeit durch das Einbettungsmittel und nicht den Charakter der Einbettung als Lsg., bezw. Adsorption bedingt ist, untersucht Vf. die Fluorescenz eines Farbstoffes in einem und demselben Einbettungsmittel, in dem einmal Adsorption, das andere Mal Lsg. stattfindet. Hierzu wurde Benzoesäure gewählt. Mit Modebraun und Methylviolett als Farbstoffen erhält man im Falle der Adsorption nur die schwach bläuliche Fluorescenz der reinen Benzoesäure, im Falle der Lsg. dagegen eine intensiv rote, bezw. rotgelbe Fluorescenz. Die fluorescierende Lsg. dieser beiden Farbstoffe in fl. Benzoesäure ändert beim Erstarren nicht den Charakter der Fluorescenz. Die Kontinuität dieses Überganges wurde mit W., Bernsteinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Acetanilid, Benzamid als Lsg.-Mittel und Fluorescein, Eosin und Fluorindin als Farbstoffen auch bzgl. der spektralen Verteilung des Fluorescenzlichtes nachgewiesen. Um den Charakter der fluorescierenden Mischung von Benzoesäure und Methylviolett als fester Lsg. zu bestätigen, wurde das Nernstsche Verteilungsgesetz gegenüber was.

Lsg. geprüft. Eindeutige Resultate wurden zwar nicht erhalten. Doch spricht der Befund jedenfalls nicht gegen die Existenz fester Lsgg. in diesem Falle. Daß die anorganischen Krystalle sich im Gegensatz zu den organischen im allgemeinen nicht anfärben lassen, erklärt Vf. dadurch, daß die Anfärbung ein Eintreten der Farbstoffmoleküle in das Krystallgitter voraussetzt, das sich bei den umfangreichen organischen Gruppen leichter vollziehen kann als bei den weniger ausgedehnten anorganischen Gruppen. (Ann. d. Physik [4] **65**. 247—56. 14/6. [23/3.] 1921.) Byk.

R. Seeliger und **D. Thaer**, *Die Bogen- und Funkenspektren der Alkalien, Erdalkalien und Erden.* Vff. suchen den Verschiebungssatz von Sommerfeld und Kossel (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 240; C **1919**. III. 416) experimentell zu stützen durch Verfeinerung der Versuchsmethode von L. Janicki u. R. Seeliger (Ann. der Physik [4] **44**. 1151; C. **1914**. II. 914). Ziel ist weniger die Ermittlung des absoluten Ladungszustandes der Träger der Funken- und Bogenspektren als die Festlegung der Richtung, in der bei den einzelnen Elementen die Ionisationsstufen der Träger beider Spektren sich unterscheiden. Zur Unters. kamen Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Hg und Al. Es wurde die Entladung in der Umgebung der aus dem betreffenden Metall bestehenden Kathode scharf auf einem senkrecht zur Kathodenoberfläche stehenden Spalt abgebildet und im Spektogramm jede Linie der Länge nach, d. h. also durch die verschiedenen Teile der Entladung hindurch, ausphotometriert. Das Entladungsbild in Nähe der Kathode zeigt drei Schichten; sämtliche Linien lassen sich in zwei Typen gliedern; die des ersten Typ werden in Schicht I (zunächst der Kathode) stark emittiert, an der Schichtgrenze II/III sind sie erloschen. Die Linien des zweiten Typ haben je nach den Entladungsbedingungen ihr Intensitätsmaximum in Teil III oder je ein Maximum in Schicht I u. III. Die Verteilung der Serien auf diese Typen stimmt mit der von Sommerfeld auf Grund des Verschiebungssatzes angegebenen Einteilung überein, wenn man allgemein die Linien vom Typ I als Funkenlinien, die vom Typ II als Bogenlinien auffaßt. Auch das Funkenspektrum (Grundspektrum) von Na wurde erhalten.

Trotz der lebhaften Verdampfung der Kathode geht die Elektrizitätsleitung als Glimmentladung mit anomal hohem Kathodenfall vor sich. In diesem Falle erreicht nach R. Seeliger und G. Mierdel (Ztschr. f. Physik **5**. 182 [1921]) eine Linie in um so größerer Entfernung von der Kathode ihr Maximum, je kleiner die Anregungsspannung ist, vorausgesetzt, daß die Anregungsfunktionen der zu vergleichenden Frequenzen ähnlich verlaufen, was meist zuzutreffen scheint. So finden die Vff. durch Vergleich der Intensitätsmaxima der Linien: Die zur Anregung der Bogenlinien notwendigen Energien nehmen zu von den Alkalien über die Erdalkalien zu den Erden. Die zur Anregung der Linien desselben Elementes notwendigen Energien nehmen zu in der Reihenfolge: Bergmannserie—Hauptserie—2. Nebenserie—1. Nebenserie. — Einfachlinienserie—Funkenlinien. Die Stellung der Bergmannserie steht in Widerspruch mit der Quantentheorie, deutliche Übereinstimmung mit ihr besteht in der Reihenfolge Hauptserien—1. Nebenserie—Funkenlinien. (Ann. der Physik [4] **65**. 423—48. 14/7. [22/3.] Greifswald.) Wohl.

Eugène Bloch, *Die neuen Fortschritte in der Spektroskopie des äußersten Ultraviolett.* Überblick über die Fortschritte der Forschungen auf dem Gebiete des ultravioletten Spektralteils bis zum Jahre 1921. Die kleinste bis dahin (außerhalb des Gebietes der Röntgenspektren) gemessene Wellenlänge beträgt 202 A.-E. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **32**. 358—63. 30/6.) Böttger.

Lord Rayleigh, *Doppelbrechung und krystallinische Struktur von Quarzglas.* In der Arbeit wird die Doppelbrechung von durchscheinendem und nach besonderem Verf. hergestelltem, optischem Quarzglas untersucht mit dem Resultat, daß sie nicht auf mechanische Einflüsse, sondern auf krystalline Struktur zurückzuführen ist. Die Doppelbrechung beträgt etwa $^1/_{30}$ der von Quarz. Ist das Glas

nicht gezogen oder geblasen, so besteht es aus doppelbrechenden Körnern — wahrscheinlich die Körner des Ausgangsmaterials. Durch Ziehen werden die Körner zu krystallinen Fäden verlängert, die im Polarisationsapp. Auslöschung geben. Scheiben aus optischem Quarz zeigen eine merkwürdige Struktur, die Doppelbrechung entstammt z. T. mechanischen Einflüssen von der Herst. aus, z. T. den krystallinen Körnern. Eine Hitzebehandlung wird beschrieben, durch die diese Struktur verschwindet und dann wieder hervorgebracht werden kann. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **98**. 284—96. 3/1. 1921. [4/12. 1920.] South Kensington, Imperial College.) Zappner.

W. T. David, *Die innere Energie von entzündbaren Gemischen von Kohlengas und Luft nach der Explosion.* (Vgl. Philos. Magazine **40**. 318; C. **1920**. IV. 722.) Der Wärmeverlust von Kohlengas-Luftgemischen verschiedener Zus. während der Explosion und beim folgenden Abkühlen, hervorgerufen durch Strahlung und Leitung, wird gemessen. Es werden Formeln aufgestellt, die ermöglichen, den Gesamtwärmeverlust und seine Anteile für jede Temp. während des Abkühlens aus den Druckzeitkurven zu berechnen. Die erhaltenen Werte für die Wärmeverluste werden benutzt, um den Energieinhalt verschiedener Gasmischungen bei verschiedenen Tempp. nach der Explosion zu berechnen. Es zeigt sich, daß je 10% der Verbrennungswärme des Kohlengases nicht in thermische Energie umgewandelt werden. Die Verteilung der im Kohlengas ursprünglich enthaltenen Verbrennungswärme im Augenblick der höchsten Temp. wird angegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **98**. 303—18. 3/1. 1921. [28/10. 1920.] South Wales u. Monmouthshire University Coll.) Zappner.

W. Herz, *Oberflächenspannung und Verdampfungswärme.* Aus der Troutonschen Regel $ML/T_s = 21$ (M = Molargewicht, L = Verdampfungswärme, T_s = Kp. in absol. Zählung) u. der Eötvösschen Regel, die für den Kp. nicht assoziierter Fll. die Form annimmt: $M^{2/3} \cdot \gamma / s^{2/3}(T_k - T_s) = 2{,}1$ (γ = Oberflächenspannung beim Kp., s = D., T_k = kritische Temp.) folgt, unter Berücksichtigung der Guldberg-Guyesschen Beziehung $T_s = {}^2/_3 T_k$, daß $L = \frac{20\,\gamma}{s^{2/3} M^{1/3}}$ ist. Diese Gleichung kann auch zur Berechnung des Molekeldurchmessers ρ und des Binnendrucks B dienen. Abgesehen von einem Faktor, mittels dessen man die in dyn/cm gemessene Oberflächenspannung u. die in Calorien gemessene Verdampfungswärme auf ein gemeinsames Maß zurückführt, ist $\varrho = {}^1/_{10}(M/s)^{1/3}$ und $B = 10\,\gamma/(Mv)^{1/3}$, wo Mv das Molekularvolumen bezeichnet. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 25. 1/1. 1921. [4/3. 1920.] Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Univ.) Böttger.

W. Herz, *Verdampfungswärme und kritische Daten.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 323; C. **1919**. III. 946.) Der dort vom Vf. für die Verdampfungswärme L abgeleiteten Formel kann eine andere Form gegeben werden, wenn man berücksichtigt, daß, wie aus $v_k = 3RT_k/8p_k$ folgt $v_k p_k / T_k$ = konst. ist (v_k = kritisches Volumen, T_k = kritische Temp. in absol. Zählung, p_k = kritischer Druck). Als Mittelwert der Konstante wurde 0,00093 gefunden. Dann wird $L = 0{,}00093\,T_s/d_k v_k$, wo d_k die kritische Dichte ist. Die Formel führt zu Werten, die im allgemeinen mit den beobachteten übereinstimmen, bei organischen Fll. besser als bei anorganischen. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 26. 1/1. 1921. [4/3. 1920.] Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Univ.) Böttger.

W. Herz, *Berechnungen der van der Waalschen Konstanten a und b.* Aus der nach der Theorie von van der Waals geltenden Beziehung $b = T_k/8{,}273 \cdot p_k$ leitet der Vf. unter Benutzung der von ihm für die Verdampfungswärme nicht assoziierter Fll. hergeleiteten Fomeln (s. vorst. Ref.) die Beziehungen ab: $b = T_s/2184\,L\,d_k$; $b = v_k/2{,}031$; $b = 0{,}0000216\,M/d_k$. (T_s = Kp., d_k = kritische Dichte, v_k = kri-

tisches Volumen, M = Molekelgewicht.) Zur Berechnung von a geht Vf. von der Beziehung $p_k = a/27\,b^2$ aus und findet unter Benutzung der 2. u. 3. für b angegebenen Gleichung: $a = 6{,}54\,p_k \cdot v_k^2$ und $a = 1{,}26 \cdot 10^6 \cdot p_k \cdot (M/d_k)^2$. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 26—27. 1/1 1921. [4/3. 1920.] Breslau, Physik.-chem. Abt. d Univ.) Bö.

Carl Ramsauer, *Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen.* Es wird der insgesamt wirksame Querschnitt eines Gasmoleküls gegenüber langsamen Elektronen für eine einheitliche Geschwindigkeit und einen eindeutig festgelegten Elektronenweg bestimmt. Über die experimentelle Methode vgl. Ann. der Physik [4] 45. 1000. Es werden Elektronen derselben bestimmten Geschwindigkeit aus lichtelektrisch erzeugten Elektronen durch zwei festgelegte Kreisbahnen verschiedener Länge und entsprechend variierte Magnetfelder ausgeblendet und ihre Mengen einzeln elektrometrisch gemessen, je einmal im Vakuum und einmal im gaserfüllten Raume. Das „spez. Absorptionsvermögen" des Gases eingerechnet die von ihm bewirkte Diffusion, also auch der Wirkungsquerschnitt eines Moleküls wird so nach einer Differenzmethode bestimmt. Es kamen Elektronengeschwindigkeiten von etwa 0,8 Volt und Gasdrucke von etwa 0,01 mm zur Anwendung. Gemessen wurden Luft, H_2, N_2, He und Ar. Die Werte für das „spez. Absorptionsvermögen" stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den von Hans Ferd. Mayer (Ann. der Physik [4] 64. 451; C. 1921. III. 583) auf anderem Wege für etwa gleiche Elektronengeschwindigkeiten gefundenen Werten des Absorptionsvermögens unter Ausschluß der Diffusion überein, d. h. für sehr langsame Elektronen besteht keine Diffusion, und für das Molekül läßt sich eine bestimmte Wirkungsgrenze überhaupt, die nach Mayer bei immer mehr abnehmender Elektronengeschwindigkeit konstant bleibt, angeben. Nur bei Ar, das ein extrem kleines Absorptionsvermögen besitzt, nimmt der Wirkungsquerschnitt bei abnehmender Elektronengeschwindigkeit ab, wie Vf. auch durch Verschiebung des Strommaximums zu kleinerer Elektronengeschwindigkeit bei Einlassen von Ar ins Vakuum nachweist. (Ann. der Physik [4] 64. 513—40. 31/3. 1921. [Aug. 1920.] Heidelberg.) Wohl.

G. Hettner, *Die Rotationsspektren der Gase.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 2. 349; C. 1921. I. 554.) Vf. entwickelt kurz unsere theoretischen Kenntnisse der Rotations- und Rotationsschwingungsbanden von Gasen bis zu den Arbeiten von Reiche und Kratzer über ihre Feinstruktur und zeigt die Übereinstimmung mit dem Experiment besonders an HCl (Randall u. Imes, Physical Review [2] 15. 152; C. 1921. I. 603) und H_2O (Rubens und Mitarbeiter). (Naturwissenschaften 9. 566—69. 22/7. Berlin.) Wohl.

Paul Werner, *Messende Versuche über das Sieden unter vermindertem und erhöhtem Druck.* Bei den Verss. der ersten Art ist das Siedegefäß (Reagensglas mit Thermometer u. rechtwinkligem Ableitungsrohr) mit einem als Kühler dienenden Reagensglas (oder einseitig geschlossenem Cu-Rohr) verbunden, an welches sich ein etwa 1 m langes Glasrohr anschließt. Man erhitzt das W. im Siedegefäß, bis der entweichende Dampf alle Luft verdrängt hat, taucht das Ende des Glasrohrs in Hg u. den Kühler in k. W. Hat das Hg in der Röhre seinen höchsten Stand erreicht, so erwärmt man das Siedegefäß im Wasserbad u. liest zusammengehörige Werte von Druck u. Temp. ab. Schließt man das 1 m lange Rohr direkt an das Siedegefäß an u. taucht sein offenes Ende in das in einem Standzylinder (in einer bis 25 cm hohen Schicht) befindliche Hg, so erhält man die Werte des Sättigungsdruckes bis etwa 110°. Für noch höhere Tempp verwendet man eine einseitig verschlossene Capillare (30 cm lang, 0,6 mm weit), auf deren Boden sich eine 3 cm lange Schicht W. u. darüber eine 15 cm lange Säule Hg befindet. Die Capillare wird dann auch am oberen Ende zugeschmolzen u. im Paraffinbad erwärmt. Die

Luftschicht oberhalb des Hg dient als Manometer. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 161—64. Juli. Nikolsburg.) Böttger.

Erling Schreiner, *Beitrag zur neueren Auffassung der Elektrolyte. II. Über die Einführung eines Katalysekoeffizienten bei der Wasserstoffionenkatalyse.* (I. Mitt. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **115**. 181; C. **1921**. III. 27.) Bei der *katalytischen Hydrolyse durch starke Säuren* gibt es über die Proportionalität zwischen der Totalkonz. der Säure und deren katalytische Wrkg. hinaus eine extrakatalytische Wrkg. Bei der Hydrolyse von Äthylacetat (vgl. Taylor, Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 2. Nr. 37; C. **1913**. II. 1518) und Methylacetat (vgl. Lamble und Lewis, Journ. Chem. Soc. London **105**. 2330; C. **1915**. I. 120) steigt das Verhältnis zwischen Rk.-Geschwindigkeit und Säurekonz. allmählich um etwa $33^1/_3\%$ von der kleinsten bis auf die höchste Säurekonz. Diese Zunahme läßt sich durch die Annahme von unvollständiger Dissoziation der starken Säure nicht erklären, weil dadurch die Zunahme noch größer werden würde. Bleibt man darauf bestehen, daß die Geschwindigkeit von katalytischen Prozessen durch Säuren nur von dem H-Ion stofflich abhängig ist, könnte man annehmen, daß die Rk.-Geschwindigkeit mit irgend einer Potenz der H-Ionenkonz. proportional ist. Eine ähnliche Zunahme der katalytischen Wrkg. findet aber auch statt, wenn man einen Teil der Säure durch ein stark dissoziiertes Neutralsalz ersetzt (vgl. Poma, Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 2. Nr. 11). Aus dem in Tabellen angeführten Zahlenmaterial geht hervor, daß verschiedene *Neutralsalze* denselben quantitativen Effekt hervorrufen. Es liegt nahe, den *extrakatalytischen Effekt* oder die „katalytische Anomalie" als eine gemeinsame Eigenschaft der verschiedenen Elektrolyte anzusehen und einen *Katalysekoeffizienten*, ähnlich wie einen osmotischen, Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten, einzuführen. Der Katalysekoeffizient f_k soll das Verhältnis ausdrücken zwischen der katalytischen Wrkg., die die H-Ionen in der Tat ausüben, und der Wrkg., die sie ausüben würden, wenn zwischen den Ionen keine Wechselwrkg. herrschte. So definiert, wird f_k der Ionenkonz. (in diesem Falle H-Ionenkonz.) zugeordnet in derselben Weise wie die übrigen erwähnten Koeffizienten; zum Unterschied von diesen ist er > 1, da er von einer vergrößerten Wrkg. der H-Ionen Rechenschaft gibt. Man kann somit für die katalytische Aktivität der H-Ionen, a_k, schreiben: $a_k = c_H \cdot f_k$ u. als konstante Größe ausdrücken: $\frac{v}{C_w f_k} = \text{konst} = K_0$ (C_w Säurekonz.). Vf. hat gefunden, daß man f_k mit dem reziproken Wert des *Leitfähigkeits-Viscositätskoeffizienten* $\frac{1}{f_\mu}$ identifizieren kann. Letztere Größe ist der einfache *Leitfähigkeitskoeffizient*, $F_\mu = \frac{\mu_c}{\mu_0}$ [μ = äquivalente Leitfähigkeit], für die Viscosität η des Elektrolyten, gegenüber der des W. korrigiert: $f_\mu = F_\mu \frac{\eta_c}{\eta_0}$.

Also: $\frac{v}{C_w} f_\mu = K_0$. — Daß die Betrachtung außer auf *Esterhydrolyse* u. *Zuckerinversion* auch auf andere Rkk. sich anwenden läßt, zeigt das in den Tabellen angeführte Beispiel der *Azoniumwandlung* (*Keto* $\rightarrow$ *Enol*) durch HCl in Ggw. von J. — Mit der Berechnungsweise konnte Vf. aus katalytischen Verss. die *H-Ionenkonz.*, bezw. die *Dissoziationsgrade* unvollständig dissoziierter Säuren (*Dichloressigsäure* und *Cyanessigsäure*) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung berechnen. — Die Einführung des Katalysekoeffizienten bringt kaum eine tiefere Aufklärung der H-Ionenkatalyse; die aufgestellte Gleichung ist vorläufig als eine empirische zu bezeichnen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **116**. 102—16. 13/4. 1921. [11/12. 1920.] Kopenhagen, Landw. Hochschule.) Jung.

L. Karczag, *Studien über Oxydationskatalysen. II.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. 117. 69; C. 1921. III. 271.) Der Fe^{II}-Oxydator ist als Kälteoxydator in die Oxydatoren erster Ordnung einzureihen, wirkt gleich Fe^{III}-Oxydator auf alle Farbstoffe ohne Rücksicht auf Konst. und physikalisch-chemische Eigenschaften, aber mit wesentlicher Verkürzung der Entfärbungszeit. Dies kommt voll nur bei richtiger Reihenfolge des Zusammenbringens der Komponenten (erst Farbstoff mit Oxydator, dann erst mit H_2O_2) zur Geltung, da sonst bereits durch Oxydation entstandener Fe^{III}-Oxydator wirksam ist. — Einige Verss. mit Farbstoffen, bei denen Zerstörung des Moleküls besonders deutlich in Erscheinung tritt, machen als chemischen Grundprozeß des Entfärbungsvorganges die katalytisch-oxydative Zerstörung des Farbstoffmoleküls wahrscheinlich. — Bei Verwendung von Farbstoffgemischen wurde nicht immer der labilere Komponent zerstört, ehe der Angriff auf den beständigeren einsetzte. Die elektive Wrkg. einzelner Oxydatoren (Pt, Ni) kommt auch in Gemischen zur Geltung. (Biochem. Ztschr. 119. 16—22. 16/7. [6/4.] Budapest, III. med. Klinik der Univ.) Spiegel.

B. Anorganische Chemie.

A. Lo Surdo, *„Synthetisches" Helium und Neon.* Läßt man durch mit H_2 gefüllte Glasröhren starke elektrische Entladungen gehen, so kann man nach einiger Zeit eine Veränderung des Druckes feststellen, woraus folgt, daß ein Teil des Gases die Glaswandung durchdrungen hat. Das gleiche gilt für He und Ne doch in bedeutend geringerem Grade als für H_2. Auf dieser Beobachtung beruht die Herst. von „synthetischem" He und Ne, welche somit nichts anderes ist als eine Fraktionierung der Luft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 85—88. 6/2. 1921. [5/12. 1920.]) Grimme.

E. Blau und R. Weingand, *Notizen über die Erzeugung von Kaliumperchlorat.* Verss. über die thermische Darst. von $KClO_4$ hatten die folgenden Ergebnisse: Aus chemisch reinem $KClO_3$ läßt sich $KClO_4$ durch einstündiges Erhitzen in Jenaer Glasgefäßen auf 510° in befriedigender Ausbeute darstellen. Bei Ggw. geringer Mengen KOH, Cu, Ni, oberflächlich oxydiertem Fe u. B_2O_3 beginnt schon frühzeitig, d. h. bei Ggw. von noch viel $KClO_3$, die Zers. von $KClO_4$. Bei Verwendung von technischem $KClO_3$ liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Am günstigsten verläuft der Prozeß in Quarzgefäßen ohne Katalysator; durch achtstündiges Erhitzen auf 480° wurden aus 100 g technischem $KClO_3$ 69 g $KClO_4$ erhalten. Es ist nicht gelungen, das $KClO_3$ im Rohendprod. ganz zu unterdrücken, da merkliche Zers. des entstandenen $KClO_4$ schon beginnt, wenn sich noch 3—4% $KClO_3$ im Reaktionsprod. befinden. Der $KClO_3$-Rest kann leicht durch Umkrystallisieren bei höherer Temp. beseitigt werden. Eisengefäße eignen sich für die Chloratschmelze nicht.

Bei Verss. über die elektrolytische Darst. von $KClO_4$ erhielten die Vff. folgende Ergebnisse: $KClO_4$ läßt sich aus $KClO_3$ an Pt-Anoden u. Ni-Kathoden bei einer anodischen u. kathodischen Stromdichte von 0,1 Amp./qcm mit guten Strom- u. Materialausbeuten herstellen. Das Verf. hat den Nachteil, daß die Elektroden auch bei großer Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten durch ausgeschiedenes $KClO_4$ leicht verkrusten. Bei der anodischen u. kathodischen Stromdichte 0,1 Amp./qcm geht die Stromausbeute beim Erhöhen der Badtemperatur über 20° stark zurück, während bei höherer Stromdichte auch bei 27° noch gute Ausbeuten erhalten wurden. Bei 27° steigt die Stromausbeute mit der Erhöhung der kathodischen Stromdichte sehr stark an, während ein Wechsel der anodischen Stromdichte nur unerheblichen Einfluß hat. Geht man bei der Elektrolyse anstatt von $KClO_3$ von $NaClO_3$ aus, so kann man das ll. $NaClO_4$ mit $KClO_3$ in swl. $KClO_4$ (und $NaClO_3$) in technisch brauchbarer Weise umsetzen; das letztere Salz kann dann wieder in das Bad gegeben werden. Bei diesem Kreislaufverf. fällt das lästige Inkrustieren

der Elektroden fort. Das bei der Umsetzung verloren gehende $NaClO_3$ läßt sich ohne weiteres durch Zusatz einer entsprechenden Menge NaCl zum Elektrolyten ersetzen. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 1—10. 1/1. 1921. [Juni 1916.] Karlsruhe i. B.) Bö.

K. Albert Vesterberg, *Über Lithiumsilicat.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 48; C. **1920**. III. 74.) In einer n. Lsg werden Li-Salzlsgg. von Natriummetasilicat nicht gefällt, auch nicht nennenswert beim Sieden. In gesättigter LiOH-Lsg. löst sich amorphe, bei 100° getrocknete Kieselsäure reichlich, aber langsam schon bei gewöhnlicher Temp. auf, mindestens bis zu 3,4 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Li_2O. Li kann also ebenso wie Na und K stark saure, in W. l. Silicate bilden. In w. LiOH-Lsg. löst sich Kieselsäure nicht auf, sondern geht in ein unl. Silicat über. Lithiummetasilicat kommt als ll. und als beinahe unl. Modifikation vor. Die letztere ist eine weiße, körnige Fällung von der Zus. $Li_2SiO_3 + H_2O$. Sie entsteht, wenn eine gesättigte Lsg. von Natriummetasilicat mit der äquivalenten Menge LiCl- und LiOH-Lsg. von ca. 1-n. Konz. gemischt und eine Weile auf 80—90° erwärmt wird, oder wenn amorphe, bei höchstens 100° getrocknete Kieselsäure bei gewöhnlicher Temp. in ungefähr dem Doppelten der theoretischen Menge 2-n. LiOH-Lsg. gelöst, und die Lsg. danach eine Weile auf ca. 80° erhitzt wird. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. **5**. Nr. 30. 9 S. 14/2. [1/1.] 1919. Stockholm, Hochschule.) Günther.

Alexander Sakoschansky, *Eine außergewöhnliche Zahlenbeziehung zwischen Calcium und Strontium.* Zahlenmäßige Rechnung über logarithmische Beziehungen von *Atomgewichten.* (Chem. News **123**. 20. 8/7.) Jung.

L. Meunier und **P. Caste**, *Einwirkung von Natriumcarbonat auf die Lösungen von Chromalaun.* Die zur Erzeugung eines bleibenden Nd. erforderliche Sodamenge nimmt bei konstanter Temp. mit dem Alter zunächst zu, dann wieder ab. Die erste Periode dauert um so länger, je konzentrierter die Lsg. und je niedriger die Temp. ist. Bei 100° laufen beide Vorgänge fast momentan ab. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nehmen Vff. an, daß das Chromsulfat unmittelbar nach der Auflösung eine teilweise Hydrolyse erleidet, welche zu einem vorläufigen Gleichgewicht führt. Allmählich vereinigt sich das kolloidal gel. $Cr(OH)_3$ mit dem Sulfat zu einem weniger ionisierten Komplex, was sich in einem Sinken der Leitfähigkeit und einem Steigen der Sodamenge äußert. Über diesen Prozeß lagert sich nun die fortschreitende, mit Steigerung der Leitfähigkeit verbundene Hydrolyse des Chromsulfats; gleichzeitig wächst die Teilchengröße des $Cr(OH)_3$ und damit die Empfindlichkeit gegen Zusatz von Elektrolyten. In Übereinstimmung mit diesen Anschauungen schlägt Soda bei vollständiger Fällung aus frisch in der Kälte bereiteten Lsgg. H_2SO_4-freies $Cr(OH)_3$ nieder, aus gekochten Lsgg. dagegen außerdem ein komplexes Sulfat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1488—90. 13/6. [6/6.*]) Ri.

Arne Westgren, *Spektrographische Untersuchung von Eisen und Stahl mit Röntgenstrahlen.* Das Ergebnis der Unterss. ist: Hulls Annahme, daß Fe bei gewöhnlicher Temp. (α-Eisen) ein Würfelgittergefüge habe, wird bestätigt. Bei 800 bis 830° (β-Eisen) sind die Atome in ganz gleicher Weise angeordnet wie beim α-Eisen. β-Eisen kann nicht als eine besondere Modifikation des Eisens angesehen werden. α- und γ-Eisen sind in krystallographischer Beziehung grundsätzlich verschieden. Austenit und Eisen bei 1000° haben oberflächig-zentrierte Würfelgitter (face-centred cubic lattices), das Merkmal von γ-Eisen. Im Martensit ist Fe in der α Modifikation. (Vgl. Engineering **111**. 727; C. **1921**. III. 707.) (Engineering **111**. 757—59. 17/6. [6/5.*] Gothenburg, Schweden.) Rühle.

G. Grube und **H. Gmelin**, *Die elektrolytische Bildung der Alkalisalze des Ferro- und Ferrioxyds.* Polarisiert man Fe, das durch kathodische Behandlung aktiviert ist, unter Ausschluß des Luftsauerstoffs in 40%ig. NaOH anodisch mit niederer Stromdichte, so geht es zweiwertig in Lsg. unter B. eines Na-Salzes der

Säure H_2FeO_3. Bei 80° und der Stromdichte 0,166 Amp./qdm kann man 0,026-molare Lsgg. dieser Verb. gewinnen. Die anodische Auflösung des Fe in starker Natronlauge verläuft bei höherer Temp. in zwei Stufen: auf der ersten geht das Fe zwei-, auf der zweiten sechswertig als Ferrat unter gleichzeitiger Entw. von O_2 in Lsg. Eine mittlere der B. dreiwertiger Fe-Ionen entsprechende Stufe konnte nie beobachtet werden. Die elektrolytische B. des Na-Ferrits kann entweder durch anodische Oxydation der alkal. Oxydullsg. oder durch kathodische Reduktion von Na-Ferrat an Pt-Elektroden erfolgen. Rein chemisch kann man, wie schon Hahn (Ztschr. f. Elektrochem. 7. 205) gefunden hat, Lsgg. von Na-Ferrit durch Verkochen von Ferratlsg. oder durch Einw. von aktiviertem Fe Pulver auf Ferratlsg. bei höherer Temp. gewinnen. Die Messung der Gleichgewichtspotentiale des Fe gegen die Lsg. von Na_2FeO_3 u. des Pt gegen Na_2FeO_3-$Na_2Fe_2O_4$-Lsg. erlaubte, die Konz. der Lsg. von Na_2FeO_3 an $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen und die Konz. der Lsg. von Na-Ferrit an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen zu berechnen. Die letztere Lsg. ist, wie sich dabei ergab, viel stärker komplex als die erstere. Die anodische Auflösung des zweiwertigen Fe in 40%ig. NaOH erfolgt bei 80° bei Potentialen $\varepsilon_h = -0{,}84$ bis $-0{,}82$ Volt. Bei etwas edleren Potentialen, nämlich bei $\varepsilon_h = -0{,}8$ bis $-0{,}7$ Volt verläuft am Pt der anodische Oxydationsvorgang: $2FeO_3'' + 2\oplus \rightleftharpoons Fe_2O_4''$. In 40%ig. NaOH ist das Potential der Vorgänge:

$$Fe + 2\oplus \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot}; \quad Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot}; \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\oplus \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot},$$

bezw. $\varepsilon_h = -0{,}86$, $-0{,}69$ und $+0{,}55$ Volt. Unter Benutzung der gemessenen Potentiale ergab die Berechnung für die Vorgänge $Fe + 3\oplus \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe + 6\oplus \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ die Potentiale $\varepsilon_h = -0{,}80$ u. $-0{,}13$ Volt. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 459—71. Nov. 1920. [Februar.] Stuttgart, Techn. Hochsch.) Böttger

Rudolf Tomaschek, *Über die Zinksulfidphosphore.* Eine genauere Kenntnis der Phosphorescenzerscheinungen am Zinksulfid erfordert besser definierte Phosphore, als bisher verwandt worden sind. Das benutzte Zinksulfid wurde aus käuflichem $ZnSO_4$ in HNO_3-Lsg. mit H_2S gefällt und in konz. HNO_3 gelöst. Dann wird mit NH_3 abgestumpft und nach Zusatz von etwa H_2SO_4 zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert. Die filtrierte Lsg. wird mit NH_3 übersättigt und nach nochmaligem Filtrieren mit H_2S neuerdings ausgefällt. Das so gereinigte ZnS zeigt bei Luftabschluß geglüht keine sichtbare Phosphorescenz. Die anderen zur Verwendung kommenden Stoffe waren ebenfalls sorgfältig, meist auch elektrolytisch gereinigt und durch Zusammenglühen mit Erdalkalisulfiden, deren Phosphorescenz dann untersucht wurde, auf Reinheit geprüft. Bei Darst. der Phosphore kam das zu glühende Sulfid in einen in einem unglasierten Rosetiegel stehenden Porzellantiegel. In den Zwischenraum werden einige Stückchen reinen S gegeben. Beide Tiegel stehen ihrerseits in einem Salamandergraphittiegel. Es wird im Hempelschen oder Merckschen Kohlewiderstandsofen geglüht und der Tiegel noch glühend aus dem Ofen genommen. Oxydation ließ sich vermeiden. Setzt man zu reinem, kaum mehr wahrnehmbar leuchtendem ZnS vor dem Glühen nur 0,000006 g Cu, so erhält man prachtvolle Phosphorescenz, wodurch die Notwendigkeit der Anwesenheit von Schwermetall erwiesen ist. Auch beim ZnS sind wie bei den Erdalkaliphosphoren zur Erzielung guter Intensitäten schmelzbare Zusätze erforderlich. Im allgemeinen zeigen sich hier alle bei den Erdalkalisulfiden erprobten Salze wirksam; besonders günstig wirken Chloride. Die Variation des Schmelzmittels ist ohne Einfluß auf das Erscheinen der einzelnen Banden. Die erhaltenen Phosphore sind mehr oder oder minder krystallinisch. Ein Einfluß der Krystallausbildung, sowie der Krystallform auf die Eigenschaften der Phosphore ist nicht zu bemerken. Die Eigenfarbe der Phosphore ist bei geringem Metallgehalt weiß bis gelblichweiß, bei größerem Metallgehalt wiegt die Farbe des betreffenden Schwermetallsulfides vor. Die härteren Zn-Phosphore sind fast durchweg triboluminescent. Die Farbe der Tribolumi-

nescenz entspricht den Banden, die auch im Nachleuchten auftreten. ZnMn-Phosphor schwärzt sich am Lichte. Diese Schwärzung geht im Dunklen in einigen Stdn. zurück. Die verschiedenen Phosphore zeigen eine schokoladenbraune Verfärbung durch Druck. Als Schwermetallzusätze wurden *Cu*, *Mn*, *Bi*, *Ag*, *Pb*, *Ur*, *Ni* und *Co* untersucht. Die mit diesen Metallen neu beobachteten Phosphorescenzerscheinungen zeigen durchweg recht tiefe Temp.-Lagen. Wenn auch die Lichtsumme dieser neuen Phosphore nicht an die guter ZnCu- und ZnMn-Phosphore heranreicht, so zeigen sie doch fast alle, bei der Temp. der fl. Luft belichtet und dann erwärmt, ein oft prächtiges und charakteristisches Aufleuchten. Bei Unters. der ZnS-Cu-Phosphore, die als Sidotblende, Emanationspulver oder phosphorescierendes ZnS eine praktische Bedeutung besitzen, wurden die Konz. des Schwermetalls, Glühtemp., Glühdauer und Schmelzmittel variiert. 86 Phosphore dieser Art wurden geprüft, wobei die Glühtemp. von 700 bis 1300°, die Metallmenge von 0,000006 bis 0,07 g Cu/g ZnS und die Glühdauer von 4 Minuten bis 3 Stdn. variiert waren. Die hellsten Phosphore wurden erhalten mit 0,0001 g Cu/g ZnS; NaCl + MgF_2; 1000°, 100 Minuten. Die Mannigfaltigkeit der Phosphorescenzerscheinungen der ZnCu-Phosphore läßt sich durch vier Banden erklären. Die grüne α-Bande ist Hauptbande bei gewöhnlicher Temp. und bewirkt das grüne Nachleuchten. Die violette β-Bande bildet sich meist bei hoher Glühtemp. über 1100° aus; sie ist Kältebande und hat bei Zimmertemp. meist nur ganz kurze Dauer. Die gelbe γ-Bande trat fast bei allen präparierten Phosphoren auf, jedoch bei Zimmertemp. fast immer nur mit ganz kurze Dauer und geringer Helligkeit. Das Auftreten einer rotgelben δ-Bande bei ganz hochgeglühten Phosphoren konnte festgestellt werden. Sie ist durch charakteristische Temp.-Eigenschaften gekennzeichnet. Die ZnS-Mn-Phosphore zeigen bei Zimmertemp. ein den ZnS-Cu-Phosphoren in keiner Weise nachstehendes, mitunter äußerst helles gelbrotes Nachleuchten, das bei geeigneter Darst. große Dauer erreichen kann und die Erdalkalimanganphosphorescenz übertrifft. Der Einfluß der Herst. wurde nach den gleichen Gesichtspunkten untersucht wie bei den ZnS-Cu-Phosphoren. Die Emission der ZnSMn-Phosphore umfaßt in beinahe allen Fällen nur die bereits bekannte gelbrote α-Bande; außerdem zeigte sich das Auftreten einer blauen und einer roten Bande. Das bei den CaMn-Phosphoren bekannte Schwanken der Farbe der α-Bande konnte auch hier festgestellt werden. Die spektrale Lage und Erregungsverteilung, sowie die Temp.-Eigenschaften der Banden wurden auch hier wie bei den ZnS-Cu-Phosphoren untersucht. ZnS-Bi Phosphore geben schwaches, düster rötliches Nachleuchten mit drei Banden. Bemerkenswert ist bei diesen Phosphoren die deutliche Schichtung, wenn man sie nach der Präparation aus dem Tiegel nimmt und dann belichtet. ZnS-Pb-Phosphore zeigen bei Bestrahlung bei tiefer Temp. und folgender Erwärmung sehr helles Aufleuchten. ZnS-Ag-Phosphore sind durch ihre bei tiefen Tempp. auftretende sehr helle blaue Emission ausgezeichnet. ZnS-Ni-Phosphor zeigt eine lebhaft gelbe Eigenfärbung schon bei 0,00001 g Ni/g ZnS. (Ann. der Physik [4] **65**. 189—215. 19/6. [8/2.] Heidelberg, Radiolog. Inst.) Byk.

C. O. Henke und **O. W. Brown**, *Elektrolytische Darstellung von Natriumpermanganat.* NaOH (10 g im Liter) wurde zwischen einer Pt-Kathode u. Mn-Anode mit 92% Mn bei 25° elektrolysiert. Die Stromausbeute stieg erheblich nach Zusatz von überschüssigem $Ca(OH)_2$ zum Elektrolyten, welches eine wie ein Diaphragma wirkende Schicht auf der Kathode zu bilden scheint; denn diese bedeckt sich bei Abwesenheit des $Ca(OH)_2$ mit einem schwarzen Oxyd des Mn, bei seiner Ggw. aber mit einem in der Farbe dem Mn gleichenden Überzug. Mit wachsender Stromdichte steigt die Ausbeute an Permanganat zunächst sehr schnell, bis sie bei 6 Amp./qdm rund 30% beträgt, dann langsamer auf 34,2% bei 12,68 Amp./qdm worauf sie langsam wieder abnimmt. Das Anodenpotential nimmt mit steigender

Stromdichte beständig zu. Bei gleichbleibender Stromdichte (12,7 Amp./qdm) sinkt die Stromausbeute mit steigender Temp. (von 38,6% bei 8° auf 8,1% bei 60°). Außerdem bildet sich bei den höheren Tempp. viel Manganat, und die Kathode bedeckt sich schon bei 40° mit einem Überzug aus einem schwarzen Oxyd (vermutlich MnO_2) trotz der Ggw. von überschüssigem $Ca(OH)_2$. Das Anodenpotential nimmt mit steigender Temp. beträchtlich ab. Änderung der Konz. des Elektrolyten bei konstanter Temp. (28°) u. Stromdichte (12,7 Amp./qdm) bewirkt eine Abnahme der Ausbeute von Permanganat bis zu einem bei 75 g pro Liter mit 16,6% eintretenden Minimum. Gleichzeitig entsteht Manganat. Die Stromausbeute wächst alsdann mit zunehmender Konz., jedoch weit langsamer. Der tiefste Punkt der Kurve Ausbeute-Konz. ist vielleicht der Schnittpunkt von zwei Kurvenästen, auf deren einem die Entstehung von Permanganat, auf deren anderem die B. von Manganat vorwiegt. Bei höheren Konzz. überzieht sich die Pt-Kathode mit einem schwarzen Überzug. Einen Stoff aufzufinden, der ein besseres Diaphragma bildete als $Ca(OH)_2$, gelang nicht. Das anodische Entladungspotential nimmt mit steigender Konz. beständig ab, auch da, wo die Stromausbeute wieder zunimmt. Es scheint, als wenn das Entladungspotential dann, wenn das Mn als Permanganat in Lsg. geht, stets höher ist als wenn es sich 6-wertig als Manganat löst. (Journ. Physical Chem. 24. 608—16. November 1920. Bloomington, Lab. f. physik. Chem. d. Indiana-Univ.) Böttger.

J. Gróh und **G. v. Hevesy**, *Die Selbstdiffusion in festem Blei.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 63. 85; C. 1920. III. 872) Die außerordentlich großen Widerstände, die dem Platzwechel im festen Zustand entgegenstehen, ließen von vornherein im festen Blei eine äußerst langsame Selbstdiffusion erwarten. Die Verss. wurden daher nicht bei Zimmertemp., sondern bei 280°, etwa 46° unterhalb des F. von Pb angestellt. Mehrere Vers.-Reihen mit einer Vers.-Dauer von 1 bis 3 Monaten ergaben eine Selbstdiffusionsgeschwindigkeit, die jedenfalls kleiner als 0,0001 qcm/Tag ist. Auch nach 400 Tagen ließ sich keine Diffusion des aktiven Pb-Isotopen im inaktiven Pb nachweisen. Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit fester Metalle ist daher weit geringer als die verschiedener Metalle ineinander, so von Au in Pb. Das steht im Gegensatz zu dem früher beobachteten Verh. im fl. Zustand. Den Grund für das verschiedene Verh. im festen Zustand sehen Vff. darin, daß das Au, während es in das Pb diffundiert, dessen Krystallgefüge lockert und sich dadurch die Fortpflanzung erleichtert. Es werden auch Analogien zwischen der Diffusion und elektrischen Leitfähigkeit von Gemischen einerseits, reiner Substanzen andererseits hervorgehoben, sowie zwischen F.-Erniedrigung und innerer Aufweichung, die die Diffusion erleichtert. Als aktives Material wurde hier Joachimsthaler Pb gewählt, eine Gemenge von gewöhnlichem Pb, Uranblei und Ra D. Von diesen drei Bleiisotopen ist allein das Ra D aktiv, und dieses auch nur in so geringem Maße, daß seine Strahlung sich zur Feststellung der vorhandenen Ra D-Menge nicht eignet; einen bequemen Rückschluß auf die vorhandenen RaD-Mengen gestattet jedoch die α-Strahlung seines Folgeprod., des Po. Ein anderer Punkt, in welchem die hier befolgte Arbeitsweise von der bei der fl. Diffusion verfolgten abweicht, war, daß nach dem Aufeinanderschichten des aktiven und inaktiven Pb die Grenzflächen beider mit der Stichflamme nochmals geschmolzen wurden, um einen vollständigen Kontakt zwischen den zwei Pb-Arten zu erhalten. Der Vermischung der scharfen Grenzfläche zwischen aktivem und inaktivem Pb wurde in besonderer Weise Rechnung getragen. Die Pb-Stücke wurden ausgewalzt und die Aktivität der so gewonnenen Münzen im α-Elektroskop gemessen. Die Diffusionskonstante des Pb und des Po in Pb konnte zwar bzgl. ihrer oberen Grenze bestimmt werden, ohne die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen dem RaD und dem Po genauer zu verfolgen. In dem Maße, wie sich das Gleichgewicht einstellt, läßt

sich indes die ermittelte obere Grenze der Diffusionskonstanten weiter hinausschieben. Die Selbstdiffusion in Pb erfolgt mindestens dreihundertmal langsamer als die Diffusion von Au in festem Pb bei derselben Temp. (Ann. der Physik [4] 65. 216—22. 14/6. [26/2.] Budapest, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) Byk.

Karl Schaum und **Hermann Lang**, *Über die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber. I.* Herst. von möglichst homodispersen Ag-Solen nach der Keimmethode von Lüppo-Cramer. Die Keime wurden verstärkt durch nascierendes Ag, welches in Na_2SO_3- u. gelatinehaltiger Lsg. mittels Phenylendiamin aus $AgNO_3$ reduziert worden war. Die Vorgänge hierbei wurden auch ultramikroskopisch während der Entstehung verfolgt, indem eine Mischung von Gelatinelsg., kolloidem Keimsilber, Phenylendiamin, Na_2SO_3 auf einem Objektträger ausgebreitet, mit einem Deckgläschen bedeckt und erstarren gelassen wurde. Von einem an den Rand gelegten $AgNO_3$-Krystall erfolgte dann auf dem Diffusionsweg die Verstärkung. Ein einzelnes Teilchen ändert sich dann (bei ultramkr. Betrachtung) von Blauviolett über Blau, Grün nach Gelb. Da hierbei Rot fehlt, ist es möglich, daß die „rote" Färbung vielleicht durch Kontrastwrkg. entsteht. In analoger Weise wurde die Farbänderung bei der Teilchenverkleinerung mittels Persulfat, Farmerschem Abschwächer usw. untersucht. Auffallender Weise trat dabei nur eine Helligkeitsabnahme ein, nicht aber der Farbumschlag. — Bei höheren Dispersitätsgraden sind Durchsichts- und Diffusionsfarbe (d. h. die im Ultramikroskop gesehene Farbe) komplementär. Bei gröberen Solen treten aber Abweichungen auf. — Macht man die nicht ganz einwandfreie Annahme, daß sich bei der Verstärkung keine neuen Ag-Teilchen bilden, sondern nur vorhandene verstärken, so kann man aus der verbrauchten $AgNO_3$-Menge berechnen, daß der Teilchendurchmesser für blaugrüne Sole etwa dem dreifachen Wert des Durchmessers für gelborange Suspensionen entsprechen, wie es die Theorie fordert. (Kolloid-Ztschr. 28. 243—49. Juni. [27/1.] Gießen, Phys.-chem. Inst.) Liesegang.

Erich Müller, *Über kupfersaures Natrium.* (Nach Verss. von **Ilse Ernst**.) (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 33. 303; C. 1921. III. 96.) Für $Cu(OH)_2$ in $NaOH$ ergibt sich keine kontinuierliche *Löslichkeitskurve*; der aufsteigende Ast bricht bei einer bestimmten Laugenkonz. ab; bei starken Laugen beobachtet man einen selbständigen, sanft absteigenden Ast. Zwei analoge Kurven finden sich beim CuO, wo sie sich schneiden. Die absteigenden Äste fallen bei beiden fast zusammen. Für den Anstieg gelten nahezu die Beziehungen:

$$\frac{C^2_{NaOH}}{C_{Cu}} = k_1 \quad \text{und:} \quad \frac{C^2_{NaOH}}{C_{Cu}} = k_2 \quad \text{gemäß:}$$

$Cu(OH)_2 + 2OH' \rightleftharpoons CuO_2'' + 2H_2O$ und: $CuO + 2OH' \rightleftharpoons CuO_2'' + H_2O$; für den Abstieg: $C^2_{NaOH} \cdot C_{Cu} = k_3$. Diese Beziehung besteht, wenn das Gleichgewicht: $Na_2CuO_2 \rightleftharpoons 2Na^{\cdot} + CuO_2''$, als Bodenkörper festes Na_2CuO_2, vorliegt Das *Cuprit* unterscheidet sich in der Farbe wenig vom $Cu(OH)_2$, wenn es aus letzterem unter Lauge gebildet wurde. Man kann es krystallisiert und deutlich unterschieden erhalten, wenn man es unter der Lauge erwärmt und erkalten läßt. Während man $Cu(OH)_2$ durch Waschen reinigen kann, ist Cuprit nur unter Lauge beständig und geht mit W. in Oxyd über. Die Analyse von unter CO_2-Ausschluß abgeschleuderten und auf Tonteller getrockneten Krystallen erlaubt keine Entscheidung zwischen den Formeln $NaHCuO_2$ und Na_2CuO_2. Demnach findet das Cu sich in den blauen Lsgg. als komplexes Ion vor. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 371 bis 373. 19/7. [28/6.*].) Jung.

John L. Haughton, *Die Konstitution der Kupfer-Zinn-Legierungen. 3. und 4. Teil.* (1. u. 2. Teil vgl. Journ. Inst. Metals 23. 222; Engineering 99. 419.) Die Umwandlungen unterhalb der eutektischen Temp. werden behandelt. Nach ein-

leitender Besprechung der einschlägigen Literatur werden die Ergebnisse eigener Verss. an Hand von Kurven- und Schliffbildern näher erörtert. Anschließend wird die B. und Zus. des Eutektikums besprochen, und in einem Anhange werden Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von W. Broniewski (Rev. de Métallurgie 12. 961) gemacht. An die Mitteilungen der Vff. schloß sich eine Diskussion, an der sich C. H. Desch, O. F. Hudson, T. Turner, T. E. Rooney beteiligten. Es folgt eine Replik von Haughton. (Journ. Inst. Metals 25. 309—36. National Physik. Lab. Teddington. [10/3.*]; Engineering 111. 789—93. 24/6.) Ditz.

Léon Guillet und **Marcel Ballay**, *Über die durch das Kalthämmern erzeugten kritischen Punkte.* Es wird eine Schaltung beschrieben, mittels derer es möglich ist, den Widerstandsunterschied zwischen einem kaltgehämmerten (écroui) und einem angelassenen Draht eines Metalls bei verschiedenen Tempp. zu messen. Aus den Messungsergebnissen wird die Kurve Temp.-Widerstandsunterschied gezeichnet, aus der man die Änderung der durch das Kalthämmern erzeugten Härte mit der Temp. erkennen kann. Bei *Messing* mit 67% Cu fällt diese Kurve zwischen 365 und 410° steil ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1576—78. [20/6.*].) Bö.

Kamerlingh Onnes, **Robert A. Hadfield** und **H. R. Woltjer**, *Über den Einfluß tiefer Temperaturen auf die magnetischen Eigenschaften der Legierungen von Eisen mit Nickel oder mit Mangan.* Es ist bekannt, daß einige nicht magnetische Nickel-Eisenlegierungen durch Einw. tiefer Tempp. magnetisch werden und dann auch bei atmosphärischer Temp. in diesem Zustande bleiben. Um die Anologie der beiden Legierungsarten, bzgl. ihrer magnetischen Eigenschaften zu prüfen, kühlen die Vff. eine Reihe von Eisen-Mangan- u. Nickel-Manganlegierungen mit verschiedenem Prozentgehalt an *Mn*, resp. *Ni* auf tiefe Tempp. ab. Die Unterss. wurden bei ca. 20° absol. Temp. in einem mit fl. H gefülltem App. gemacht, der es ermöglichte, die einzelnen Prüfungen in schneller Reihenfolge und unter möglichst geringem Verlust an H vorzunehmen. In einigen Fällen wurde auch mit fl. He gearbeitet. Es stellte sich heraus, daß Legierungen mit mehr als 16% Mangangehalt bei dieser Behandlung nicht für die atmosphärische Temp. magnetisch gemacht werden konnten und selbst bei tiefen Tempp. nicht magnetisch waren.

Aus dem Verlaufe der Kurve des spezifischen Magnetismus bei zunehmendem Mangangehalt schließen die Vff. auf das Vorhandensein zweier Eisen-Manganverbb., von denen die eine 7% *Mn* enthält und magnetisch ist, die andere mit einem Gehalte von 16% *Mn* dagegen unmagnetisch. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 174—96. Juni. [4/3.].) Brehmer.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Hentze, *Versuche über die Plastizität von Steinsalz in lösungsfähigem Medium bei niedrigem einseitigen Druck und niederen Wärmegraden.* Verss. an Steinsalzstäbchen unter Versuchsbedingungen, die den Verhältnissen in der obersten Erdkruste möglichst gerecht werden sollten, ergaben folgendes: Schon bei verhältnismäßig niedrigem einseitigen Druck (50% der Bruchbelastung bei Zimmerwärme) und bei niedrigem Temp. (50—95°) tritt bedeutende Plastizität des Steinsalzes ein, wofern das untersuchte Salz von einem Medium umgeben ist, das die Fähigkeit hat, Steinsalz zu lösen; die Biegsamkeit wird wesentlich gesteigert; die Stäbchen vertragen, ohne das Bruch eintritt, 160% der Bruchbelastung bei Zimmertemp. Unregelmäßigkeiten im Steinsalz können veranlassen, daß die Plastizitäts zunahme nicht stetig, sondern ruckartig verläuft, oder daß schon bei geringer Belastung Bruch eintritt. Die Plastizitätszunahme wird begünstigt durch Steigerung des Wärmegrads, in viel größerem Maße aber durch abnehmenden Salzgehalt des umgebenden Mediums. Je niedriger der Wärmegrad, desto stetiger verläuft die

Plastizitätszunahme, auch wenn das umgebende Medium verhältnismäßig viel Steinsalz enthält. Die Angabe feststehender Werte für die Plastizitätszunahme erscheint unmöglich wegen der durch die Unregelmäßigkeiten im Steinsalz geschaffenen Fehlerquellen. Zur Erklärung der Plastizitätszunahme wird die Annahme gemacht, daß unter den vorliegenden Verhältnissen bei Steinsalz eine besonders große Neigung zu Translationen eintritt, wobei lösungsfähiges Medium auf den Gleitflächen in das Salz eintritt, und als „Schmiermittel" wirkt unter gleichzeitiger Erzeugung bedeutender Umkrystallisationen. Die Versuchsergebnisse lassen bereits eine Anwendung auf geologische Verhältnisse bezüglich des Verh. von *Krystallen* zu. Gesteine sind unter ähnlichen Bedingungen noch zu untersuchen. (Kali **15**. 49—53. 15/2. 90—94. 15/3. 129—34. 15/4. 147—57. 1/5. Hamburg.) Volhard.

Mario Ferrari, *Über den Beryll von Piona am Comersee.* Eingehende krystallographische Beschreibung des Minerals. D. 2,67. Chemische Zus.:

SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	BeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
65,50	19,72	11,52	0,88	0,33	0,27	2,03

Zur Best. des BeO wurde das Gemisch von $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ kurze Zeit auf dem Wasserbade mit einer Mischung von Ammoniumcarbonat (1 : 4) und $(NH_4)_2S$ erhitzt, aus der Lsg. durch Einengen $Be(OH)_2$ gefällt, letzteres in HCl gel. und erneut mit Ammoniumcarbonat gefällt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **30**. I. 89—92. 6/2. [2/1.] Parma, Univ.) Grimme.

F. Millosevich, *Untersuchungen über die Mineralien von Latium. Der Melilith der Einschlüsse im Tuffstein.* Im Tuffstein aus den Gebirgsmassen Latiums finden sich Einschlüsse, welche Melilith, auch Humboldtilith genannt, in leuchtend klaren Krystallen enthalten. Sie werden meistens begleitet von Pyroxen, Leucit und gelbem Granat. Vf. gibt genaue krystallographische Beschreibung der Krystalle. $D.^{15}$ 2,929. Chemische Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
41,07	10,47	3,80	33,92	6,02	3,25	1,04

Der Melilith ist mit größter Wahrscheinlichkeit ein isomorphes Gemisch von 48,5 Åkermanit, 27,5 Sarkolit, 9,0 Natriumsarkolit und 15,0 Velardeñit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **30**. I. 80—84. 6/2. Rom, Univ.) Grimme.

Joseph Alexander Krenner †, *Schafarzikit, ein neues Mineral.* Im Antimonitbergwerk von Pernek (Komitat Pozsony) kommt die neue Mineralart neben Valentinit, Sénarmontit und Pyrostibit als rote Nadeln von ditetragonal bipyramidaler Symmetrie vor. Beobachtete Formen {100}, {201}, {102}, {301}, {312} und {001}. Spaltbarkeiten nach {110} und {100}; a : c = 1 : 0,9787. Paragenese: Antimonit → Schafarzikit → Pyrostibit und Valentinit → Kalkspat u. Aragonit. — Qualitative Analyse ergab Eisen u. Phosphorsäure. Isomorphismus mit Trippkeit ($nCuO \cdot As_2O_5$) weist in Ermangelung einer quantitativen Analyse auf $nFeO \cdot P_2O_5$ als Zus. hin. (Ungar. Akad. d. Wissensch. 15/1. 1915; Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 198—200. 31/5. Referent Z. v. Toborffy.) Spangenberg.

Ernst Fulda, *Die geologischen Wanderungen des Kohlenstoffs.* Einige allgemein bekannte biologische und geologische Vorgänge sollen in einer methodischen Darst. zusammengestellt werden, die vielleicht für Unterrichtszwecke von Wert sein kann. Eine schematische Darst. ist beigegeben. Ursprungsort alles irdischen Kohlenstoffs ist offenbar das Erdinnere, wo sich vielleicht schon im metallischen Kern, soweit er aus Eisen besteht, Eisencarbid findet. Außerdem vermögen glutflüssige Magmen Gase zu absorbieren, die sie bei Erkaltung abgeben; jeder Lava entströmt beim Erstarren Kohlensäure. Pflanzenleben und durch dieses das Tierleben ist dadurch ermöglicht worden. Dieses organische Leben ist der Träger für alle geologischen Umlagerungen des Kohlenstoffs. Beim Auflösungsvorgang eines abgestorbenen organischen Individuums kann der Kohlenstoff drei verschiedene

Schicksale haben: Bei Ggw. von Sauerstoff wird er als CO_2 allmählich wieder der Atmosphäre zugeführt, oder es wird als kohlensaurer Kalk niedergeschlagen und der Erdkruste einverleibt, oder er tritt bei Abschluß von Sauerstoff Verkohlung und Verölung der organischen Reste ein. In quantitativer Hinsicht steht die Kalkbildung weitaus an der Spitze. Von der Differenz der aus dem erkaltenden Magma aufsteigenden CO_2 und der als $CaCO_3$ verfestigten hängt es ab, ob der für das organische Leben notwendige Kohlenstoffvorrat sich vermehrt oder vermindert. (Ztschr. f. prakt. Geologie **29**. 74—76. Mai.) Spangenberg.

E. Geinitz, *Der Lübtheen-Jessenitzer Salzstock.* Geologische Beschreibung des Aufbaues und der Bildungsverhältnisse obiger Salzlagerstätten. (Kali **15**. 245—56. 1/8. 269—76. 15/8. Rostock.) Berju.

Hans Hirschi, *Radioaktivität einiger Schweizergesteine. II. Teil.* (Vgl. Vrtljschr. d. naturf. Ges. in Zürich **65**. 209; C. **1921**. I. 239.) Vf. gibt eine ausführliche Auseinandersetzung über die Struktur der Atome und die Radioaktivität. Er vertritt dabei die Auffassung, daß unter geophysikalischen Bedingungen Ra direkt u. nicht durch Abbau aus Ur soll entstehen können. Dann beschreibt er Meßmethoden für Aktivitätsmessungen an Gesteinspulvern, insbesondere die Anfertigung der Präparate. Die Meßanordnung ist etwas verschieden, je nachdem man die Entlade- oder Aufladem ethode wählt Die Lösungsmethode ist wesentlich die von Mache und Bamberger (vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **123**. II. a vom Februar 1914) mit Flußsäureaufschluß. (Vrtljschr. d. naturf. Ges. in Zürich **65**. 545—72. 31/12. [27/4.] 1920. Braunwald.) Byk.

Curt Plonait, *Über ein angeblich neuentdecktes Bernsteinvorkommen am Cedernsee in Canada (Cedarit) und seinen Vergleich mit Bernstein.* Bei dem neugemeldeten *Bernstein*fund in Canada (vgl. Chem.-Ztg. **45**. 355) handelt es sich um das fossile Harz, *Cedarit* (vgl. Klebs, Jahrb. d. Kgl. Preuß. Geolog. Landesanstalt **1896**. 200; N. Jahrb. f. Mineral **1898**. II. 212; C. **98**. II. 1187), das sich nicht zur Schmuckverarbeitung eignet. (Chem.-Ztg. **45** 748. 4/8. Königsberg, Bernsteinwerke.) Jung.

J. R. Wright und **Georg W. Heise**, *Die Radioaktivität von Wässern der Philippinen.* Es wird die Radioaktivität von etwa 90 Gewässern in den Philippinen untersucht. Der höchste Radiumemanationsgehalt einer Tiefquelle entsprach $2100 \cdot 10^{-12}$ g Ra pro Liter, einer Springquelle $1300 \cdot 10^{-12}$ g. Von 20 typischen Stichproben rührte bei einer Quelle die Aktivität von gel. Ra-Salz her, die übrigen hatten als Grundwasser Emanation aus radioaktivem Gestein aufgenommen. (Journ. Physical Chem. **21**. 525—33. Okt. [Febr.] 1917. Manila, Bureau of Science.) Wohl.

P. Loisel, *Über die Änderungen der Radioaktivität der Quellen von Bagnoles-de-l'Orne und ihren Zusammenhang mit dem Regen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 791; C. **1920**. I. 411.) Die *Radioaktivität* der *Quellen* von Bagnoles war während der Monate Juli, August und September beträchtlichen Schwankungen unterworfen, die zum Teil im Zusammenhang mit den Regenfällen in dieser Zeit standen, zum Teil aber auf eine andere, noch unergründete Ursache zurückgeführt werden müssen. Mehr oder weniger kurze Zeit nach einem Regenfall tritt das Regenwasser, nachdem es sich beim Durchlaufen radiumhaltiger Bodenschichten mit Emanation gesättigt hat, wieder an der Oberfläche auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 858—60. 2/11. 1920.) Bugge.

D. Organische Chemie.

Ih. Martinet, *Die Festigkeit der Bindung zwischen den Atomen in den organischen Molekülen.* Die Bezeichnung Valenz umfaßt verschiedene Dinge, die Kraft, welche die beiden Kohlenstoffatome des Äthans aneinander fesselt, ist anderer Art als diejenige, welche im Natriumchlorid das Na an das Cl bindet. Vf. unterscheidet dementsprechend koordinierte und elektrolytische Valenzen, die

letztgenannte ist immer gleicher Art, um sie aufzuheben, sind in jedem Falle 96540 Coulomb nötig; die koordinierte Valenz dagegen setzt Veränderungen einen mehr oder weniger großen Widerstand entgegen. Die koordinierte Valenz scheint durch Zusammenwirken zweier Effekte zustande zu kommen, eines magnetischen und eines elektrischen, die auch entgegengesetzt gerichtet sein können, während die elektrolytische Valenz nur elektrischer Art ist. Wächst infolge von Erwärmung oder durch Einfluß einer dissoziierenden Fl. die Entfernung der Atome, so vermindert sich der magnetische Effekt bedeutend schneller als der elektrische, und die koordinierte Valenz geht in eine elektrolytische über. Während Additionsrkk. sich durch den ungesättigten Charakter einer Verb. erklären, muß man, um Substitutions- und Spaltungserscheinungen zu verstehen, wissen, welche koordinierten Bindungen am leichtesten geneigt sind, in elektrolytische überzugehen. Dazu betrachtet Vf. zunächst die Natur des Atoms und stellt fest, daß die Nachbarschaft elektronegativer Atome dem Wasserstoffatom Beweglichkeit verleiht, die Bindungen auflockert und Sprengung der Ketten begünstigt. Er beseitigt den Widerspruch, der darin zu liegen scheint, daß gerade an der Doppelbindung sich Spaltungen vollziehen: Es geht hier eine Addition elektronegativer Gruppen voran, so daß im Augenblick der Aufspaltung die Doppelbindung nicht mehr existiert.

Vf. spricht weiter über den bekannten Einfluß der dreifachen Bindung: Der an ein tetravalentes Atom gebundene Wasserstoff erlangt saure Eigenschaften, wenn dieses Träger einer dreifachen Bindung ist. Im Gegensatz hierzu wirkt die Doppelbindung nicht auf die unmittelbar benachbarten Atome: Wenn zwei Atome *A* und *B* einfach miteinander verbunden sind, werden die übrigen einfachen Bindungen von *A* gelockert in dem Falle, daß *B* eine Doppelbindung besitzt. Die an *A* gebundenen Wasserstoffatome sind besonders dann durch Metalle ersetzbar, wenn *A* stark elektronegativ ist, sie können aber auch durch Metalloide von weniger ausgesprochenem Charakter ersetzt werden. Der Einfluß der Doppelbindung macht sich nicht nur auf endständige Atome, sondern auch auf solche in beliebiger Stellung geltend. Zur Erklärung dieser Tatsachen kann man annehmen, daß die Affinität des Atoms *B* nicht vollkommen abgesättigt ist, so daß sich ein verstärkter Teil derselben auf *A* erstreckt, es bleibt jetzt dem Atom *A* weniger Affinität zur Bindung der anderen Atome übrig.

Bewegliche Atome und Atomgruppen in den aromatischen Kernen. Da wir nur eine unvollkommene Kenntnis der Konst. des Benzolkerns besitzen, begnügt sich Vf. an dieser Stelle damit, auf die Hollemannschen Substitutionsregeln hinzuweisen. Seine eigenen Ideen gibt er nur unter Vorbehalt wieder: Alle von Hollemann genannten Substituenten sind mit größerer Energie an den aromatischen Kern befestigt als die *H* Atome selbst. Es ist also möglich, daß die *H*-Atome denselben orientierenden Einfluß auf neue Substituenten ausüben. Die *H*-Atome in *p*- und *o* Stellung würden also immer ersetzbarer sein, als die in *m*-Stellung. Vollzieht sich die Operation bei verhältnismäßig niedriger Temp. u. in einem wenig dissoziierten Medium, so bleibt das Radikal, welches an *o*- oder *p*-Stelle eintritt, an diesem Platze, im gegenteiligen Falle geht es in *m*-Stellung über. Um die entgültige Stellung des Substituenten vorher zu bestimmen, genügt es also nicht, zu wissen, welches Wasserstoffatom das beweglichste ist. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **32**. 239—43. 30/4. [4/2.*] Besançon) Brehmer.

Paul Gaubert, *Über die künstliche Färbung von aus Schmelzfluß erhaltenen Krystallen und über Diffusion im krystallisierten Zustand.* Vers. zur künstlichen Färbung von Krystallen sind besonders durch Zusatz des Färbemittels zur Mutterlauge ausgeführt worden. Es erscheint leichter, denselben Zweck durch Färbung der Schmelze einer Substanz und nachfolgende Krystallisation zu erreichen. Die Färbung wird in dieser Weise jedoch nur in Ausnahmefällen erzielt. Vf. hat be-

reits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 1073; C. **1920**. I. 82) einige hierher gehörige Beispiele angegeben. Er will durch vorliegende Unters. nicht nur weitere bekannt machen, sondern auch zeigen, daß bisweilen in den auf diese Weise gefärbten Krystallen eine Diffusion möglich ist.

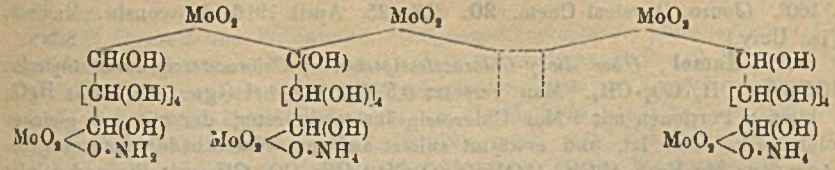
Unters. u. Mk. und Pleochroismus lehren, daß es sich um mehr oder weniger kleine und regelmäßige Einlagerungen der färbenden Substanz, gewöhnlich in krystallisiertem Zustand, handelt. Bisweilen liegt auch ein eutektisches Gemisch vor. Indophenol (Java-Blau) färbt die Krystalle von: Vanillin, Terpin, Piperonal (Heliotropin), Dibrombenzol, Tetrachlorbenzol, Nitrochlorobenzil, Sulfonal, Trional, Kodein, Cinchonamin usw. Krystalle von Vanillin und Terpin färben sich außerdem durch fast alle organischen Färbemittel. Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften sind derartig gefärbte Krystalle identisch mit solchen aus gefärbter Lsg. Verschiedene Modifikationen polymorpher organischer Körper, wie Vanillin, Naphthylbenzoat, Cinchonamin, zeigen verschiedene Färbbarkeit.

An Krystallen von Piperonal u. Benzophenon (hier Modifikation mit F. 48,5°) läßt sich besonders leicht beobachten, daß das Färbemittel innerhalb des Raumgitters des Krystalles diffundieren kann, ohne dies zu zerstören. Krystalle von Piperonal färbten sich in gewissen Wachstumssektoren durch feste Lsg. mit Indophenol violettrot, in anderen Sektoren war der Farbstoff in fester krystalliner Form eingelagert. Die molekular gefärbten Sektoren konnten sich nach einigen Tagen oder auch sofort beim Erwärmen oder wiederholtem Erschüttern verändern, indem sich darin eine große Anzahl krystallinischer Indophenoleinschlüsse bildete. Das Färbemittel konnte also im Krystall diffundieren und selbst kleine Krystalle bilden. Bei Benzophenon zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Vf. faßt diese Diffusionsmöglichkeit als die Folge von Übersättigung der färbenden Substanz im Krystall auf und erklärt hiermit, daß bei aus Lsg. erhaltenen Krystallen die gleiche Beobachtung nicht gemacht wurde. Die geschilderte Diffusion vermag das Auftreten der lamellaren Einschlüsse von Titaneisen in Hypersthen und Diallag zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1299—1301. 23/5.*) Spangenberg.

P. J. Montagne, *Über den Einfluß des Schwefelkohlenstoffs bei der Friedel-Craftsschen Synthese.* Während bei der Darst. von *4-Methoxybenzophenon* aus 4-Methoxybenzoylchlorid, Bzl. und $AlCl_3$ in der Wärme gute Ausbeuten erhalten wurden, entstand bei Zusatz von CS_2 fast gar kein 4-Methoxybenzophenon. Vielmehr wurden bei der Zers. der Al-Verb. durch W. *4-Oxybenzophenon* u. S-Verbb. von brechenerregendem Geruch erhalten. Über anormalen Verlauf einer solchen Rk. in Ggw. von CS_2 berichtete schon früher Olivier (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 91; C. **1914**. II. 321). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**. 247—48. 15/3. [3/2.] Leyden, Univ.) Richter.

Georges Tanret, *Über den Einfluß von Ammoniummolybdat auf das Drehungsvermögen des Mannits.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1363; C. **1921**. III. 821.) In Übereinstimmung mit Gernez wurde gefunden, daß das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des Mannits in Ggw. steigender Mengen von Ammoniummolybdat ein Maximum erreicht, das für 15% Mannit bei +39,2°, für 60% bei +45° liegt, um schließlich bis auf +7,5° wieder abzusinken. Die zur Neutralisation des MoO_3 im Ammoniummolybdat erforderliche Menge NaOH wird durch Zusatz von Mannit vermindert, jedoch geht der Umschlag wieder zurück, so daß neuer Zusatz von NaOH erforderlich ist. Die Isolierung des Komplexes gelang durch Krystallisation einer Lsg. von 15 g Mannit und 30 g Molybdat in 200 ccm W. Farblose, seidenartige Nadeln, l. bei 15° in 36, bei 100° in 3,5 Teilen W. Die Löslichkeit wird durch Mannit oder Ammoniummolybdat gesteigert. $[\alpha]_D$ = +52,5° (in 20—60%ig.

Lsg.). Die elementare Zus. $[(13\,MoO_3, 7\,NH_3, 7\,C_6H_{14}O_6) - 6\,H_2O] + 3\,H_2O$ entspricht nachstehender Formel:



Der Komplex reagiert sauer, wird durch W. nicht verändert, durch verd. Alkalien sofort in Molybdat und Mannit zerlegt. Auch k. Mineralsäuren wirken je nach der Konz. mehr oder weniger aufspaltend. Auf die Säurewrkg. ist auch die Drehungsverminderung durch überschüssiges Ammoniummolybdat zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1500—3. 13/6.*) Richter.

Charles Moureu, *Untersuchungen über das Acrolein.* (In Gemeinschaft mit **Adolphe Lepape, Charles Dufraisse, Paul Robin** und **Jean Pougnet.**) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1920**. I. 196. 770. 771.) Nachzutragen ist folgendes: Physikalische Konstanten des Acroleins (mit **Augustin Boutaric** und **Charles Dufraisse**). F. —88 bis —87°. $Kp._{760}$ 52,46°; $Kp._{751,8}$ 52,15°; $Kp._{378,2}$ 53°. Über die Dampfdrucke zwischen 3 und 137° vgl. das Original. $D.^0$ 0,86205. $D.^t = \frac{0,86205}{1 + 0,001318\,t + 0,0000033\,t^2}$. $n_D^{15} = 1,40475$. Löslichkeit in W. (vgl. Boutaric, Journ. de Chim. physique **18**. 126; C. **1920**. III. 618): bei —8° enthalten 100 g der an Acrolein reichen Schicht 3,98 g W. Spezifische Wärme zwischen 17 u. 44° = 0,511. Molekulare Verdampfungswärme unter Atmosphärendruck 6759,2 Cal. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 389,8 Cal., bei konstantem Druck 390,1 Cal. Leitfähigkeit bei 10° $1,55 \times 10^{-7}$ Ohm^{-1}. Die Leitfähigkeit einer Lsg. von Benzoesäure in Acrolein ist ungefähr 800-mal schwächer als die der gleichen Lsg. in W. — Katalytische Hydrierung des Acroleins (mit **Paul Robin**). Mit Ni erfolgt bei 50—60° glatt Red. zu *Propionaldehyd*; daneben entsteht bei höherer Temp. u. in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators auch *Propylalkohol*, jedoch zerfällt gleichzeitig ein mehr oder weniger erheblicher Anteil in C_2H_4 und CO. Eine Synthese von Acrolein aus C_2H_4 u. CO unter Druck in Ggw. eines geeigneten Katalysators erscheint möglich. Bessere Ausbeuten an Propionaldehyd und Propylalkohol liefert die Red. über Cu zwischen 110 u. 250°, oberhalb dieser Temp. erfolgt Zers. — *Acroleindichlorid*, *α,β-Dichlorpropionaldehyd*, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHO$ (mit **Etienne Boismenu**). Durch Einleiten der berechneten Menge Cl in eine CCl_4-Lsg. von Acrolein im Kältegemisch. Ausbeute 74%. Farbloses Öl von chloralartigem Geruch. $Kp._{14}$ 48°; $Kp._{31}$ 62°; $Kp._{50}$ 73°. $D.^0$ 1,426; $D.^{20}$ 1,400. $n_D^{20} = 1,4762$. Verbindet sich mit W. und mit absol. A. unter Wärmeentw. — *Chloracrolein*, $CH_2 : CCl \cdot CHO$. Durch Kochen des Dichlorids mit Natriumacetat unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf. Farblose Fl. von heftiger Wrkg. auf die Schleimhäute. $Kp._{17}$ 29—31°. $D.^0$ 1,222; $D.^{15}$ 1,205; $D.^{20}$ 1,199. $n_D^{20} = 1,463$. Zers. sich sehr rasch unter B. einer dicken, braunen M. (Ann. de Chimie [9] **15**. 158—211. März-April.) Richter.

H. A. Lubs und **S. F. Acree**, *Die Tautomerie der Amide.* 19. Abhandlung über Tautomerie. (18. Mitt. vgl. Esslinger und Acree, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 185; C. **1915**. I. 1268.) Im Laufe der Unters. über Tautomerie der Alkylderivv. von Amiden u. Thioamiden (vgl. l. c.) wurden folgende Verbb. hergestellt: *Glykolsäurenitril*. Man läßt ein äquivalentes Gemisch von 90%ig. HCN und 35%ig. CH_2O einige Tage stehen, engt im Vakuum ein, äthert aus und trocknet mit $CuSO_4$. $Kp._{760}$ 103° unter geringer Zers. — *Glykolimidohydrin*. Man neutralisiert das Glykol-

imidoesterchlorhydrat mit frisch gefälltem Ag_2O. Die Lsg. wird mit H_2S behandelt und nach dem Filtrieren zur Trockne verdampft. Aus absol. A. krystallisiert, F. 160°. (Journ. Physical Chem. **20**. 323—25. April 1916. Wisconsin, Madison, Wis., Univ.) Sonn.

J. F. Hamel, *Über die γ-Chloracetessigester. γ-Chloracetessigsäuremethylester*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Man versetzt 0,5 Mol. Mg bei Ggw. von etwas $HgCl_2$ in kleinen Portionen mit 1 Mol. Chloressigsäuremethylester, der mit dem gleichen Volumen Ä. verd. ist, und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade; man zers. die entstandene Mg-Verb. $ClCH_2 \cdot C(OMgCl)(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ mit Eis und reinigt den destillierten rohen Ester über die Cu-Verb. Farblose, bewegliche Fl. von stechendem Geruch u. unangenehmer Hautwrkg., $Kp._{11}$ 96—97°, D^0. 1,3048, $n_D^{19} = 1{,}4590$. Gibt mit $FeCl_3$ in A. intensive Rotfärbung. *Cu-Verb.*, $CuC_{10}H_{12}O_6Cl_2$. Hellgrünes Krystallpulver aus Bzl., F. 173—174°. In h. Bzl. viel leichter l. als in k. — *γ-Chloracetessigsäureäthylester*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. analog; Ausbeute 56% der Theorie. Als Nebenprod. entsteht etwas Essigester, aber kein Acetessigester. Farblose, die Augen etwas angreifende Fl., Kp. 210° (Zers.); $Kp._{12}$ 102°. F. —8°. D^0. 1,2292. $n_D^{17} = 1{,}45452$. Fast unl. in W., l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt mit $FeCl_3$ in A. eine dunkelrote Färbung. *Cu-Verb.*, $CuC_{12}H_{16}O_6Cl_2$. Grüne Nadeln aus Bzl., F. 167,5° nach beginnender Zers. bei 160°. *Ni-Verb.*, $NiC_{12}H_{16}O_6Cl_2$. Apfelgrüne Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 131—132°. *Zn-Verb.*, $ZnC_{12}H_{16}O_6Cl_2$. Weiße Krystalle, aus Bzl. + Ä. durch PAe. gefällt, F. 121°. Zers. sich nach einigen Monaten. *Mg-Verb.*, $MgC_{12}H_{16}O_6Cl_2$. Aus dem Ester, $MgSO_4$, NH_4Cl und etwas NH_3. Krystalle aus h. CH_3OH, F. 170°, swl. in h. organischen Lösungsmitteln. Analoge Verbb. entstehen mit Al, Mn, Pb, Bi und Co. — *Aminothiazylessigester*, $C_7H_{12}O_2N_2S$, F. 98,5°. — Die Spaltung des Chloracetessigesters mit verd. HCl liefert *Chloraceton*, Kp. 118°, *Semicarbazon*, F. 165° (Maquennescher Block). — *γ-Chloracetessigsäureisobutylester*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Ausbeute 29% der Theorie. Farblose, nicht unangenehm riechende Fl., $Kp._{11}$ 118°, D^0. 1,1426, $n_D^{17} = 1{,}45212$. $CuC_{18}H_{24}O_6Cl_2$, F. 131° (Maquennescher Block), 126,5° (Capillare), sll. in h. Bzl. — Die Kondensation des Chloressigsäureäthylesters erfolgt auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln, wenn amalgamiertes Mg verwandt wird; Ausbeute gering, ebenso in Ggw. von Bzl. Chlf. als Verdünnungsmittel liefert mit amalgamiertem Mg eine Ausbeute von 48%. Die Kondensation in Ggw. von Al-Amalgam verläuft entgegen den Angaben von Picha (Monatshefte f. Chemie **27**. 1245; C. **1307**. I. 944) ohne Entw. von HCl. Behandelt man direkt die äth. Lsg. des Rohprod. nach Picha mit festem Cu-Acetat, so erhält man nur geringe Ausbeuten; destilliert man den Ester zuvor, so erzielt man 15%. Als Nebenprod. entsteht etwas Essigester. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 390 bis 402. 20/6. [7/4.] Paris, Faculté de Pharmacie.) Richter.

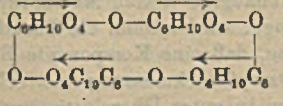
Alexander Findlay und **Vernon Harcourt Williams**, *Mitteilung über die elektrolytische Reduktion der Glucose*. Die Verss. der Vff. bestätigen die Ergebnisse Löbs (Biochem. Ztschr. **17**. 132; C. **1909**. I. 1807), nicht aber diejenigen O'Brien Gunns (D. R. P. 140318; C. **1903**. I. 941). (Chem. News **122**. 145—47. 1/4. [22/3.*].) Ju.

Émile Votocek, *Über eine neue Form des Galaktosemethylphenylhydrazons*. Die Verb. krystallisiert aus 96%ig. A. in perlmutterglänzenden, monoklinen Blättchen, F. im vorgewärmten Bade ca. 190°. Aus der h. gesättigten wss. Lsg. krystallisieren seidenartige rhombische Nadeln mit $1H_2O$, das bei 100°, nicht aber im Exsiccator über H_2SO_4 abgegeben wird. F. im vorgewärmten Bade 185—187°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 406—9. 20/6. [4/4.] Prag, Techn. Hochschule.) Ri.

J. Arvid Hedvall, *Zur katalytischen Verbrennung des Rohrzuckers*. Kritik an Brandts (Chem.-Ztg. **44**. 881; C. **1921**. I. 831) Ausführungen. (Chem.-Ztg. **45**. 713 bis 714. 26/7. [18/2.] Örebro.) Jung.

L. Brandt, *Zur katalytischen Verbrennung des Rohrzuckers.* (Vgl. Hedvall, Chem.-Ztg. **45**. 713; vorst. Ref.) Erwiderung. (Chem.-Ztg. **45**. 714. 26/7. [17/5.] Breslau.) Jung.

R. O. Herzog und **W. Jancke**, *Röntgenspektrographische Untersuchungen hochmolekularer organischer Verbindungen* (Vgl. Naturwissenschaften **9**. 320; C. **1921**. IV. 287.) Vortrag über *röntgenspektrographische Verss.* an *Krystallen organischer Verbb.* Zur Unters. eignet sich am besten die Methode von Debye u. Scherrer (Physikal. Ztschr. **18**. 291; C. **1917**. II. 270), wenn man nicht ein ungeordnetes Krystallpulver verwendet, sondern die Krystalle durch Wachsenlassen, durch Flüssigkeitsströmung, durch ein magnetisches oder elektrisches Feld oder durch Einw. von Druck ordnet. Die Auswertung der Röntgendiagramme durch **K. Becker** hat im allgemeinen, z. B. bei verschiedenen Isomeriefällen, zu Ergebnissen geführt, wie sie nach den Erfahrungen der chemischen Krystallographie erwartet werden durften. — Daß die röntgenspektrographische Unters. auch bei der *Konstitutionsbest.* benutzt werden kann, zeigen die Überlegungen von **M. Polanyi** bei der *Cellulose.* Die Auswertung des Röntgendiagrammes führt zur Kenntnis des *Elementarkörpers*, des kleinsten Teiles eines Krystalles, der bereits alle Symmetrieeigenschaften des Krystalles zeigt, und des *Krystallsystems.* Aus der Berechnung des Elementarkörpers ergibt sich, daß er 4 Dextrosereste enthält; diese Gruppierung ist zunächst rein geometrisch zu verstehen; aber es folgt daraus, daß im Fall einer Konst., die in periodischer Wiederholung einer Gruppierung von Dextroseresten besteht, auch chemisch keinesfalls mehr als vier Dextrosereste zusammengefaßt sind, und sich die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_4$ regelmäßig wiederholt. Somit besitzt die Feststellung der Größe des Elementarkörpers Bedeutung für die chemische Strukturbest. Weitere Einschränkungen der Möglichkeiten für die Cellulosestruktur folgen aus den Symmetrieeigenschaften des Elementarkörpers. Aus dem Röntgendiagramm läßt sich schließen, daß die Symmetrie des Elementarkörpers nicht niedriger als monoklin ist. Zwei Gruppen des monoklinen Systems scheiden aus, da sie als Symmetriebedingung eine Symmetrieebene enthalten; das würde voraussetzen, daß in der Cellulose nicht nur die d-Dextrose, sondern auch ihr optischer Antipode präformiert sei. Somit bleibt nur die dritte Gruppe übrig (Hemimorphie), bei welcher der Elementarkörper zwei gleich große Fundamentalbereiche enthält. Da im Elementarkörper vier Dextrosereste vorhanden sind, müssen sich also in jedem Fundamentalbereich je zwei befinden. — Es darf vorausgesetzt werden, daß 35 bis 60% der Cellulose aus Cellobiose aufgebaut ist (vgl. Freudenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 767; C. **1921**. I. 860). Die einzige Möglichkeit, im Elementarkörper Cellobiose unterzubringen, besteht in der Annahme, daß ein Cellobioserest im Fundamentalbereich vorhanden ist. Hieraus folgt die Forderung, daß die ganze Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut ist. Über die Art, wie diese in der Cellulose angeordnet sind, lassen sich aus der Zugehörigkeit zur monoklinen, hemimorphen Gruppe Schlüsse ziehen. Es sind nur folgende Arten der Verknüpfung denkbar: 1. Die Cellulose ist eine Kette aneinandergereihter Dextrosereste; solche Ketten sind aber immer zu vier zusammengefaßt. — 2. Die Cellulose besteht aus Ringen von nebenst. Form. Die Pfeile deuten die polare Anordnung der Dextrosereste an. — 3. Die Cellulose besteht aus inneren Anhydriden der Cellobiose. (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 385—87. 26/7. [16/6.*] Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) Jung.



Paul Dolch, *Die Wärmetönung der Kalkstickstoffbildung.* (*Ein Beitrag zur Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes.*) Mittels der von Nernst aufgestellten Näherungsformel für Gleichgewichte, an denen eine Gasphase teilnimmt (Theoret.

Chemie, 6. Aufl., S. 709, Gleichung 21) berechnet Vf. unter Benutzung der von Thompson und Lombard (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 120.) bei verschiedenen Tempp. oberhalb CaC_2 gemessenen N_2-Drucke und unter der Annahme, daß die Rk. $CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaN_2C + C$ ein univariantes Gleichgewicht darstellt, die Wärmeentwicklung bei der Bindung von 1 Mol. N_2 durch CaC_2 $Q' = +58700$ cal. Durch weitere Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes wird die Gleichgewichtskurve für die Kalkstickstoffbildung entworfen. Die berechneten Werte liegen innerhalb der durch die Unsicherheit von Q' gegebenen Grenzen. Die Messungen von Thompson und Lombard weichen für höhere Tempp. sehr stark von den durch Rechnung gefundenen Gleichgewichtswerten ab, wahrscheinlich infolge der Verminderung der Anzahl der Phasen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 455—59. Nov. [30/8.] 1920. Choroow [O.-S.].) Böttger.

Alfred Schulze, *Über das Gleichgewicht in kondensierten Systemen.* Die molekularen Vorgänge, die sich beim Vermischen zweier Fll. abspielen, werden studiert und die Gleichgewichtsbedingungen dafür aufgestellt. Von den Gemischen *Äthyläther Benzol* und *Benzol-Chloroform* wurden das langwellige Refraktionsvermögen, die beim Mischen auftretenden Volumänderungen u. die spez. Wärme gemessen. Aus dem Verlaufe der Kurven wird geschlossen, daß in beiden Fällen die Komponenten eine im Dissoziationszustande befindliche chemische Verb. eingehen. Dampfdruckmessungen bestätigen dieses Resultat und ermöglichen die Berechnung der molekularen Zus. des Gemisches nach dem Dolezalekschen Dampfdruckgesetz, woraus sich ergibt, daß sich ein Mol. Äther an ein Mol. Benzol anlagert. Die langwelligen Refraktionen beider Gemische wurden bei den Tempp. 5, 20 und 26° untersucht u. daraus die Werte für die Mol.-Refr. gefunden, die mit abnehmender Temp. größer werden. Die spez. Wärmen sind größer, als es die Mischungsregel verlangt, die Kurven verlaufen konkav gegen die Horizontalachse, u. zwar sind die Abweichungen bei 6° größer als bei 20°. Die Dampfdruckmessungen wurden für das Gemisch Ä.-Bzl. von 20—30° gemessen, für das Gemisch Bzl.-Chlf. von 20—90°. Die Totaldrucke der Mischungen liegen unterhalb der Mischungsgeraden.

Die Dampfdruckmessungen des Gemisches *Äthyläther-Aceton* zeigen, daß Aceton eine komplexe Fl. ist. Die bei 20° aufgenommene Kurve verläuft konkav gegen die Horizontalachse, aus ihr berechnet sich ein Gehalt von ca. 28% Bimolekülen. Bei 0° weist das Aceton höhere Molekülkomplexe auf. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 388—416. 24/3. [11/1.] Charlottenburg, Techn. Hochschule.) Brehmer.

Alfred Schulze, *Dampfspannung und Molekularvolumen bei Benzoltoluolmischungen.* (Vgl. Ann. d. Physik [4] 59. 73; C. 1919. III. 754; ferner Rosanoff, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1993.) In Ergänzung zu früheren Arbeiten wird das Verhalten der Dampfdruckspannungskurven der Benzoltoluolmischung in höheren Tempp. untersucht. Die Kurven, die bei gewöhnlicher Temp. konkav gegen die Konzentrationsachse verlaufen und von 60° an geradlinig werden, bleiben auch noch bei 120,3° geradlinig. Vf. mißt ferner die Dampfdruckisothermen der reinen Komponenten oberhalb der Kpp., sie verlaufen in Abhängigkeit vom Molenbruch völlig geradlinig. Auf Grund der Theorie der konz. Lsgg. wird sodann die Theorie der Volumdilatation entwickelt unter der Voraussetzung, daß eine Komponente Bimoleküle besitzt, und dann mit Hilfe der aus den Dampfdruckmessungen errechneten Molekularkonstitution die Volumdilatationskurven in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 417—25. 24/3. [2/2.] Charlottenburg, Techn. Hochsch.) Brehmer.

W. E. Garner und **C. L. Abernethy**, *Verbrennungs- und Bildungswärme der Nitroverbindungen. I. Benzole, Toluole, Phenole und Methylaniline.* Die Bildungswärme der Nitroverbb. ist wegen ihres engen Zusammenhanges mit den explosiven

Eigenschaften dieser Körperklassen von besonderer Bedeutung. Sie stellt die Grundlage dar zur Berechnung der bei der Explosion freiwerdenden Energie. Zur Best. der Bildungswärmen benutzen die Vff. eine Berthelot-Mahler-Kroecker-sche Bombe. Die Unterss. zeigen, daß die Bildungswärme der Nitroverbb. in bedeutendem Maße von der Stellung der NO_2-Gruppe abhängt. Eine empirische Formel für die Bildungswärme aller aromatischen Nitroverbb. läßt sich nicht aufstellen, jedoch existieren gewisse Regelmäßigkeiten zwischen Bildungs- und Nitrierungswärme bei den Benzolen, Toluolen, Phenolen und Methylanilinen. Die Verbrennungswärmen aller untersuchten Nitrokörper nimmt mit steigender Anzahl der NO_2-Gruppen zu, während die Bildungswärme bei Eintritt des zweiten oder dritten NO_2-Substituenten ihr Maximum erreicht. Eine Ausnahme bilden hier die Benzole, bei denen das Maximum wahrscheinlich mit Eintritt der vierten NO_2-Gruppe erreicht ist. Auf die Bildungswärme der Di- und Trinitroderivv. des Toluols ist die Formel anwendbar: Bildungswärme $= 30{,}8 - 1{,}3\ (n \times 4\ m\ \varepsilon)$, wo n die Anzahl der Nitrogruppen ist, die sich zu einer Methylgruppe in o-Stellung befinden, und m die Anzahl der Nitrogruppen, die in bezug auf eine Nitrogruppe orthoständig sind. Die Kurven der Bildungswärmen der Nitrobenzole u. Nitrotoluole unterscheiden sich kaum, andererseits herrscht zwischen denen der nitrierten Phenole und Methylaniline eine unerwartet große Ähnlichkeit. Für die beiden letztgenanten Körperklassen ist der graphische Ausdruck der Nitrierungswärme mit zunehmender Anzahl der NO_2-Gruppen eine annähernd gerade Linie, während für Benzole und Toluole in dieser Hinsicht keine einfache additive Beziehung besteht.

Je näher die Substituenten beieinander stehen, um so kleiner ist die Bildungswärme, und um so größer die Spannung im Molekül. Die Unterschiede zwischen *o*- und *p*-Derivv. sind bei den Bzll. am größten u. bei den Phenolen am geringsten. Bei *Di*- und *Tri*nitroderivv. spielt die Entfernung zwischen den einzelnen Gruppen die gleiche Rolle.

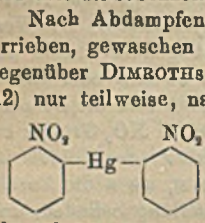
Unter den aromatischen Nitroverbb. sind diejenigen mit geringster Bildungswärme die explosivsten und liefern, bezogen auf ihren Sauerstoffgehalt, die größte Explosionswärme. Die Einführung der Hydroxylgruppe in Bzl. ist mit größerer Energieabsorption verbunden als die der Methylgruppe, infolgedessen ist die Explosionswärme des Trinitrotoluols per Gramm fast dieselbe wie die des sauerstoffreicheren Pikrins. Im allgemeinen wächst die Explosionswärme mit der Anzahl der Substituenten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **99**. 213—35. Juni 1921. [15/12. 1920.].) Brehmer.

E. Puxeddu und **M. Gennari**, *Physiko-chemische Untersuchungen der Oxyazoverbindungen II.* (I. vgl. Gazz. chim. ital. **51**. I. 147; C. **1921**. III. 624.) Die untersuchten o-Oxyazoverbb., *Benzolazo-p-kresol* und *o-Toluolazoeugenol*, sind nahezu unl. in der berechneten Menge n. NaOH und KOH. Von 0,5 g des ersteren lösen sich nur 0,015 g, bei Anwendung der 10-fachen Menge von 1 g 0,3 g. Von 0,5 g der 2. Verb. lösen sich sogar nur 0,001 g in der berechneten Menge n. NaOH. Die untersuchten p-Oxyazoverbb. lösen sich dagegen glatt in der berechneten Menge n. NaOH. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Lsgg. wurde bei 25° bestimmt und ergab folgende Werte: Für das Na-Salz des *Benzolazophenols* $\Delta_{1024-32} = 16{,}57$, des *Benzolazo-o-kresols* $\Delta_{1024-32} = 16{,}97$, des *o-Toluolazophenols* $\Delta_{1024-32} = 20{,}37$. Sie steigen beim Aufbewahren, da die Oxyazoverbb. in W. zwl. sind, sich ausscheiden und daher das hydrolytische Gleichgewicht verschieben. (Gazz. chim. ital. **51**. I. 256—61. Mai. Cagliari, Univ.-Lab.) Ohle.

J. P. Wibaut und **J. Jürgens**, *Die Einwirkung von Mercuriacetat auf Nitrobenzol.* 50 g Hg-Acetat wurden mit 250 g Nitrobenzol unter Rühren auf 150° er-

hitzt. Nach $^1/_4$ Stde. völlige Lsg. des Salzes, nach $3^1/_2$ Stdn. mit KOH kein Nd. von HgO mehr. Beim Abkühlen schied sich eine kleine Menge eines festen Hg-haltigen Stoffes ab, von dem filtriert wurde. Das Filtrat wurde mit W. und NaCl vermischt und das überschüssige Nitrobenzol im Dampfstrom abgetrieben. Hierbei zersetzte sich wieder ein Teil der Hg-Verbb., wodurch das zurückgebliebene W. starke Hg-Rk. gab. Gebunden an Nitrobenzol waren 44,7 g Hg-Acetat. 0,78 mol zu 1 mol Nitrobenzol.

Nach Abdampfen des Nitrobenzols blieb eine harte, hellgelbe M., die mit W. zerrieben, gewaschen und getrocknet 43,5 g wog und zwischen 140—175° schmolz. Gegenüber Dimroths Befund (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2036; C. **1902**. II. 112) nur teilweise, nach Wochen noch nicht die Hälfte, l. in Lg. (Kp. 80—100°).



Der gelöste Stoff wurde durch Krystallisation aus A. in *o-Nitrophenylquecksilberchlorid*, F. 187°, u. *Dinitrodiphenylquecksilber* (s. nebenst. Formel), F. 206°, zerlegt. Letzteres ist von erstgenannter Verb. durch Krystallisation allein sehr schwer zu trennen. Schüttelt man jedoch, sobald F. 176°, mit wenig Br-W., dann wird die zweite Verb. zerstört, u. der F. 187° erreicht (Dimroth gab F. 181 bis 182° an). Dinitrodiphenylquecksilber entsteht wahrscheinlich bei der Dampfbehandlung: $2C_6H_4 \cdot NO_2HgCl \rightarrow (NO_2C_6H_4)_2Hg + HgCl_2$, kann aber auch wie folgt erhalten werden: In kochender alkoh. Lsg.:

$2C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot HgCl + H_2S = NO_2C_6H_4Hg \cdot S \cdot Hg \cdot C_6H_4NO_2$ (gelber Nd., bei 190° unter Zers. schwarz werdend) $+ 2HCl$;

wird der gelbe Nd. einige Tage mit NaCl gekocht, so entsteht:

$NO_2C_6H_4 \cdot Hg \cdot S \cdot Hg \cdot C_6H_4NO_2 = NO_2C_6H_4Hg \cdot C_6H_4NO_2 + HgS$.

In dem in Lg. l. Reaktionsprod. befand sich auch eine p-Nitroquecksilberverb., die aber nicht rein erhalten wurde. Der in Lg. unl. Rückstand wurde mit heißer NaCl-Lsg. und A. extrahiert, ohne daß gut definierte Prodd. isoliert werden konnten; der alsdann bleibende Rückstand enthielt auf 1 N ca. 2 Hg. Die kleine Menge Stoff, die sich nach dem Mercurieren aus Nitrobenzol beim Erkalten abgeschieden hatte, lieferte beim Schütteln mit Br-W. ein Gemisch von Tribromnitrobenzolen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**. 1074—76. 19/5. [26/2.*] Amsterdam, Org.-Chem. Lab. d. Univ.) Groszfeld.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über die künstlichen Süßstoffe. I. Über das angebliche o-Benzoldisulfamid.* Die Darst. von *Benzol-o-disulfosäure* aus Orthanilsäure nach den Angaben von Polak (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 418; C. **1911**. I. 479; vgl. Pollak, Monatshefte f. Chemie **34**. 1675; C. **1914**. I. 659) liefert sehr schlechte Ausbeuten. 58% der Theorie lassen sich nach folgendem Verf. erzielen: Man versetzt die neutralisierte Diazolsg. der Orthanilsäure bei 0° mit wss. Kaliumxanthogenatlsg., erhitzt auf dem Wasserbade und entzieht dem im Vakuum eingedampften Reaktionsprod. durch A. den Xanthogensäureester. Diesen trägt man in HNO_3 (D. 1,4) ein, entfernt nach beendigter Oxydation die HNO_3 durch häufiges Eindampfen mit W. im Vakuum und fällt das restierende Gemisch von H_2SO_4 u. Benzoldisulfosäure fraktioniert mit $BaCl_2$. — *Benzoldisulfosäure. Ba-Salz*, $C_6H_4 \cdot (SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Blättchen, swl. in k. W. — *Chlorid.* Aus dem Na-Salz durch $PCl_5 + POCl_3$ bei 130°. Schm. roh bei 140—142°. Beim Schütteln der Bzl.-Lsg. des Chlorids mit 4 Mol. alkoh. NH_3 entsteht ein Nd. von „*Benzol-o-disulfamid*", der durch fraktionierte Krystallisation aus W. von NH_4Cl getrennt wird. Krystalle, sll. in k. W. Verliert bei 100° $1H_2O$ und hat dann F. 254°. Die getrocknete Substanz nimmt beim Umkrystallisieren wieder W. auf. Mit k. Lauge wird augenblicklich NH_3 entwickelt. Aus diesen Eigenschaften folgt, daß die Verb. nicht die ihr von Armstrong und Napper (Proceedings Chem. Soc. **16**. 160; C. **1900**. II. 370) zugeschriebene Struktur besitzt, sondern als NH_4-Salz des *Thiosaccharins*

$C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}>N\cdot NH_4 + H_2O$ (s. nebensteh. Formel) aufzufassen ist. Schmeckt noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 ausgesprochen süß mit bitterem Nachgeschmack. Die Stärke des Geschmacks wird vom Saccharin und selbst vom Dulcin übertroffen und entspricht etwa der des Methyldulcins. *Na-Salz*, $C_6H_4O_4NS_2Na + H_2O$. Aus dem NH_4-Salz mit der berechneten Menge NaOH. Krystalle, sll. in W. *Ca-Salz*, $C_{12}H_8O_6N_2S_4Ca + 4H_2O$. Sll. in k. W., schmeckt in 1%ig. Lsg. gleichzeitig süß und bitter. Das freie Thiosaccharin entsteht aus dem NH_4-Salz durch Digestion mit Barytwasser und Zusatz von H_2SO_4. Hygroskopische Krystalle. Erweicht bei 186°, F. 192°, sll. in k. W. Geschmack gleichzeitig süß und sauer mit bitterem Nachgeschmack. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**. 446—50. 15/6. [20/4.] Amsterdam, Univ.) Richter.

J. Tröger und **A. Berndt**, *Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids.* (Vgl.: Tröger und Wunderlich, Journ. f. prakt. Ch. [2] **101**. 157; C. **1921**. I. 361.) Nachdem sich früher bei der Verseifung der Nitrile $RSO_2\cdot C(N\cdot NHR)\cdot CN$, die aus *Arylsulfonacetonitrilen*, $RSO_2\cdot CH_2\cdot CN$, und Diazoniumsalzen entstehen, große Schwierigkeiten ergeben hatten, wurde die Darst. der Carbonsäuren, $RSO_2\cdot C(N\cdot NHR)\cdot COOH$, auf anderem Wege versucht. Beim *Arylsulfonessigester* wurde glatt Umsetzung mit dem Diazoniumsalz nur erzielt, wenn man nach Zusatz der wss. Diazoniumsalzlsg. zur alkoh. Esterlsg. die Mineralsäure durch vorsichtigen Zusatz von NaOH bindet. Zum Unterschied vom Acetessigester ist im Arylsulfonessigester die RSO_2-Gruppe nicht durch einen Azorest ersetzbar, und man erhält nur Verbb. $RSO_2\cdot C(N\cdot NHR)\cdot COOC_2H_5$, analog dem Verh. des Benzoylessigesters. Dagegen bleibt bei der freien Acetessigsäure, Benzoylessigsäure und Arylsulfonessigsäure die COOH-Gruppe nicht unberührt; vielmehr entstehen bei Ggw. von Alkali die sog. *Formazylverbb.* Die Prodd. aus Arylsulfonessigester und Diazoniumsalz sind wahrscheinlich Hydrazone. Sie sind ebenso wie die aus *Arylsulfonacetamid* und Diazoniumsalz entstehenden analogen Prodd. nur bei Ausschluß von W. zur Salzb. befähigt. Auffallend ist, daß die Umsetzung zwischen Arylsulfonacetamiden und Diazoniumsalz in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat glatt erfolgt. Bei Ggw. von Alkali entstehen ganz andere, aber ebenso zusammengesetzte Prodd., bei denen vielleicht die Kupplung des Diazorestes am NH_2 der $CONH_2$-Gruppe erfolgt ist, da *Benzolsulfonamid* mit Diazoniumsalz ähnlich reagiert. Auch die aus Arylsulfonessigester und Arylsulfonacetamid entstehenden Prodd. ließen sich bisher nicht verseifen. *Arylsulfonessigsäuren* liefern mit Diazoniumsalz nach der Acetatmethode unter starker Gasentw. S-freie Prodd., und zwar entsteht aus Benzol- und aus p-Toluolsulfonessigsäure das gleiche Prod. Die Konst. der letzteren ist noch nicht bestimmt, doch liegt keine Formazylverb. vor. Diese Formazylverbb., $RSO_2\cdot C(N\cdot NHR)N : NR$, entstehen bei Ggw. von Alkali; sie sind intensiv farbig und schwer zu reinigen. Im folgenden ist bei den beschriebenen Verbb. gewöhnlich nur eine der beiden möglichen Formulierungen angegeben.

Experimentelles. *Benzolsulfonbenzolazoacetonitril* (*Phenylhydrazon des Benzolsulfonformylcyanids*), $C_{14}H_{11}O_2N_3S = C_6H_5SO_2\cdot CH(N_2C_6H_5)\cdot CN$ oder $C_6H_5SO_2\cdot C(N\cdot NHC_6H_5)\cdot CN$. Goldgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 160°, unl. in W. Reagiert deutlich sauer. — $C_{14}H_{10}O_2N_3SNa, 2H_2O$ Gelbe quadratische Blättchen; die wss. Lsg. reagiert neutral. — $C_{14}H_{10}O_2N_3SK$. Hellgelbe Schuppen oder Sterne. — $(C_{14}H_{10}O_2N_3S)_2Pb$, eigelber amorpher Nd. — $C_{14}H_{10}O_2N_3SAg$. Hellgelber, amorpher Nd. — *Benzolsulfon-m-toluolazoacetonitril*, $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5SO_2\cdot CH(N_2C_7H_7)\cdot CN$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 153—154°. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SNa + 2H_2O$. Hellbraune, quadratische Schuppen. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SK$. Eigelbe, amorphe Fällung

aus A. + Ä., l. in W., nach einiger Zeit Dissoziation. — $(C_{15}H_{13}O_2N_3S)_2Pb$. Hellgelber, amorpher Nd. — $C_{15}H_{13}O_2N_3SAg$. Grünlichgelber, amorpher Nd. — *Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitril.* Gelbe bis braunrote Schuppen aus A., F. 154°. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SNa$, ledergelb bis schmutzig fleischfarben, amorph, von W. hydrolysiert. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SK$, kanariengelbe Krystalle, von W. hydrolysiert. — *Benzolsulfon-p-toluolazoacetonitril*, ziegelrote, prismatische Nadeln aus A., F. 172°. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SNa$, $2H_2O$, goldgelbe, quadratische Kryställchen. Die wss. Lsg. reagiert neutral. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SK$, citronengelbe, amorphe Fällung, nur bei Ausschluß von W. — $(C_{15}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$. Ockergelber, amorpher Nd. — $C_{15}H_{12}O_2N_3SAg$, hellgelbe, amorphe Fällung. — *Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril*, $C_{16}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)\cdot CN$. Rostbraune Nadeln aus A., F. 165°. — $C_{15}H_{12}O_3N_3SNa$. Hellbraune Nädelchen, reagiert in wss. Lsg. neutral. — $C_{15}H_{13}O_3N_3SK$, orangegelber, amorpher Nd., nur bei Ausschluß von W. — $(C_{15}H_{12}O_3N_3S)_2Pb$, grünlichgelber, amorpher Nd. — $C_{15}H_{12}O_3N_3SAg$, hellgelber, amorpher Nd. — *Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoacetonitril*, hellgelbe Nadeln aus A., F. 159°. — $C_{15}H_{12}O_3N_3SNa$ und $C_{15}H_{12}O_3N_3SK$, gelb, amorph, nur bei Ausschluß von W. — *Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetonitril*, $C_{16}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5SO_2CH[N_2C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CN$. Braunrote Blättchen aus A., F. 164—165°. — $C_{16}H_{14}O_2N_3SNa$, gelbbraune Nädelchen, ll. in W. — $C_{16}H_{14}O_2N_3SK$, braungelber Nd., nur bei Ausschluß von W. — $(C_{16}H_{14}O_2N_3S)_2Pb$, dunkelgelb, amorph. — $C_{16}H_{14}O_2N_3SAg$, hellgelbes Pulver. — *Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril*, $C_{16}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)\cdot CN$. Rubinrote Nadeln aus A., F. 173°. — $C_{16}H_{14}O_3N_3SNa$, braun, amorph, nur bei Ausschluß von W. — $C_{16}H_{14}O_3N_3SK$, $2H_2O$, braune Nadeln, ll. in W. — $(C_{16}H_{14}O_3N_3S)_2Pb$, braungelber, amorpher Nd. — $C_{16}H_{14}O_3N_3SAg$, grünlichgelbes Pulver. — *p-Toluolsulfonbenzolazoacetonitril*, $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)\cdot CN$. Goldgelbe Nadeln, F. 144°. Die Alkalisalze konnten nicht fest erhalten werden. — *p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetonitril*, $C_{16}H_{15}O_2N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)CN$. Grüngelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 152°. Alkalisalze nicht fest erhalten. — *p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetonitril*, gelbbraune Prismen aus A., F. 135°. — $C_{16}H_{14}O_2N_3SNa$, $2H_2O$. Gelbe Nadeln (Knollen). — *p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetonitril*, gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 154°. — $C_{13}H_{14}O_2N_3SNa$, $2H_2O$. Kanariengelbe, quadratische Schuppen. — *p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril*, $C_{16}H_{15}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)\cdot CN$. Gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 176°. — $C_{16}H_{14}O_3N_3SNa$, $2H_2O$, Nadeln. — *p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetonitril*, eigelbe Schuppen aus A., F. 145°. — *Na-Salz*, ölig. — $C_{16}H_{14}O_3N_3SK$, H_2O. Gelbe Nädelchen. — *p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril*, $C_{17}H_{17}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)\cdot CN$. Eigelbe Prismen aus A., F. 143°. *Na-Salz*, ölig. — *p-Toluolsulfon-as,m-xylolazoacetonitril*, $C_{17}H_{17}O_2N_3S$. Hellgelbe Schuppen aus A., F. 151°. Alkalisalze nicht fest erhältlich.

Benzolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (*Phenylhydrazon des Benzolsulfonglyoxylsäureäthylesters*), $C_{16}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$ oder $C_6H_5SO_2C(N\cdot NHC_6H_5)\cdot COOC_2H_5$. Gelbe Prismen aus A., F. 140°. — $C_{16}H_{15}O_4N_3SNa$. Hellgelber, amorpher Nd., nur bei Ausschluß von W. — *Benzolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)\cdot COOC_2H_5$, dunkelgelbe, prismatische Nadeln, F. 128°. — *Benzolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester.* Hellgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 102°. — *Benzolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester*, rotgelbe Prismen aus A., F. 120°. — *Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)\cdot COOC_2H_5$. Rotbraune, prismatische Krystalle aus A., F. 147°. — *Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäureäthylester*, grüngelbliche Blättchen aus A., F. 143°. — *Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_5N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)\cdot COOC_2H_5$. Prismen aus A., F. 134°. — *Benzolsulfon-as,m-xylolazoessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH$

$(N_2C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$. Rötlichgelbe Blättchen aus A., F. 146°. — $C_{18}H_{19}O_4N_3SNa$. Rotgelber, amorpher Nd., bei Ausschluß von W. — *p-Toluolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 134°. — *p-Toluolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)\cdot COOC_2H_5$. Dunkelorangefarbige Krystalle aus A., F. 129°. — *p-Toluolsulfon m-toluolazoessigsäureäthylester*, hellbraune Prismen aus A., F. 155°. — *p-Toluolsulfo-o-toluolazoessigsäureäthylester*, gelbe Prismen aus A., F. 132°. — $C_{18}H_{19}O_4N_3SNa$, hellgelber, amorpher Nd. bei Ausschluß von W. — *p Toluolsulfon-o methoxybenzolazoessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_5N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)\cdot COOC_2H_5$. Dunkelgrün schillernde Nadeln aus A., F. 157°. — *p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäureäthylester*, grünbraune Prismen aus A., F. 144°. — *p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester*, $C_{19}H_{22}O_5N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)\cdot COOC_2H_5$. Rotbraune Schuppen aus A., F. 140°. — *p-Toluolsulfon-as,m-xylolazoessigsäureäthylester*, $C_{19}H_{22}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_8H_9)\cdot COOC_2H_5$. Ziegelrote Prismen aus A., F. 159°. — $C_{19}H_{21}O_4N_2SNa$, fleischfarbiger, amorpher Nd. bei Ausschluß von W.

Benzolsulfonbenzolazoacetamid (*Phenylhydrazon des Benzolsulfonglyoxylsäureamids*), $C_{14}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)\cdot CONH_2$ oder $C_6H_5SO_2C(N\cdot NHC_6H_5)\cdot CONH_2$. Gelbbraune Schuppen aus Alkohol, F. 158°. — $C_{14}H_{13}O_3N_3SNa$, orangefarbiger, amorpher Niederschlag bei Ausschluß von W. — *Benzolsulfon-m-toluolazoacetamid*, $C_{15}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)\cdot CONH_2$. Rotbraune Nadeln aus A., F. 152°. — $C_{15}H_{14}O_3N_3SNa$, eigelber, amorpher Nd. bei Ausschluß von W. — *Benzolsulfon-o-toluolazoacetamid*. Hellgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 181°. — *Benzolsulfon-p-toluolazoacetamid*, ziegelrote Nadeln aus A., F. 195°. — *Benzolsulfon-p methoxybenzolazoacetamid*, $C_{15}H_{15}O_4N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)\cdot CONH_2$. Rotgelbe, quadratische Schuppen aus A., F. 151°. — *Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid*. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 162°. — *Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid*, $C_{16}H_{17}O_4N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)\cdot CONH_2$. Hellgelbe Schuppen aus A., F. 174°. — *Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetamid*, $C_{16}H_{17}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_8H_9)\cdot CONH_2$. Goldgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 204°. — *p-Toluolsulfonbenzolazoacetamid*, $C_{15}H_{15}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)\cdot CONH_2$. Rotbraune Prismen aus A., F. 134°. — *p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetamid*, $C_{16}H_{17}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)\cdot CONH_2$. Braunrote Schuppen aus A., F. 170°. — *p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetamid*, gelbbraune Schuppen aus A., F. 158°. — *p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetamid*. Gelbe Nadeln aus A., F. 169°. — *p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid*, $C_{16}H_{17}O_4N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)\cdot CONH_2$. Rubinrote Nadeln aus A., F. 151°. — $C_{16}H_{16}O_4N_3SNa$, gelbbrauner, amorpher Nd. bei Ausschluß von W. — *p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid*, blutrote Schuppen aus A., F. 162°. — *p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid*, $C_{17}H_{19}O_4N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)\cdot CONH_2$. Blutrote Schuppen aus A., F. 164°. — *p-Toluolsulfon-as,m-xylolazoacetamid*, $C_{17}H_{19}O_3N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_8H_9)\cdot CONH_2$. Braungelbe Prismen aus A., F. 200°.

Verb. $C_{15}H_{15}O_3N_3S$. Aus Benzolsulfonacetamid und o-Toluoldiazoniumchlorid mit NaOH. Ponceaurote Nadeln aus A., F. 190°. — *Verb.* $C_{15}H_{15}O_3N_3S$. Analog aus p-Toluolsulfonacetamid und Benzoldiazoniumchlorid. Braunrote, prismatische Blättchen, F. 160°. — *Verb.* $C_{16}H_{17}O_3N_3S$. Aus p-Toluolsulfonacetamid u. o-Toluoldiazoniumchlorid. Ziegelrote Nadeln aus A., F. 178°. — *Verb.* $C_{16}H_{17}O_4N_3S$. Aus p-Toluolsulfonacetamid und diazotiertem o-Anisidin, dunkelrote, irisierende Nadeln aus A., F. 200°. — *Formazylverb.* $C_{21}H_{19}O_2N_4S = C_6H_5SO_2C(N\cdot NHC_7H_7)N_2C_7H_7$. Aus Benzolsulfonessigsäure und o-Toluoldiazoniumsalz mit NaOH. Dunkelrote Blättchen aus A., F. 161°. Zuweilen entstanden unter scheinbar gleichen Bedingungen braune Blättchen einer anderen Verb. vom F. 188°. — *Formazylverb.*

$C_{21}H_{20}O_4N_4S$ = $C_6H_5SO_2C(N \cdot NHC_6H_4OCH_3)N_2C_6H_4OCH_3$. Analog aus Benzolsulfonessigsäure und diazotiertem o-Anisidin. Grünrot irisierende Nadeln aus A., F. 197°. Schwefelfreie *Verb. unbekannter Zus.* Aus Benzol- oder p-Toluolsulfonessigsäure und Benzoldiazoniumchlorid bei Ggw. von Natriumacetat. Braune Nadeln aus A., F. 135°. Mit o-Toluoldiazoniumchlorid entsteht ein analoges Prod. vom F. 146°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **102**. 1—35. April. [28/1.] Braunschweig, Techn. Hochschule, Pharm. chem. Lab.) Posner.

J.-F. Durand, *Zersetzung der Metallalkoholate und -phenate durch Wärme. Natriummethylat* zers. sich gegen 300° unter Entw. von H_2 und geringen Mengen eines KW-stoffes von pfefferminzartigem Geruch nach der Gleichung:

$$6CH_3 \cdot ONa = 9H_2 + C_2Na_2 + 2Na_2CO_3 + 2C.$$

Ähnlich verhält sich *Kaliummethylat*, das jedoch weniger Kaliumacetylid liefert. Gegen Ende der H_2-Entw. destilliert freies K. — Die Zers. des *Bariummethylats*, aus wasserfreiem Baryt und CH_3OH, verläuft bei 350° nach der Gleichung:

$$2(CH_3 \cdot O)_2Ba = 6H_2 + BaO + BaCO_3 + 3C.$$

Natriumäthylat zerfällt in Äthylen, C und NaOH. — *Natriumphenolat* liefert H_2, NaOH und C. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1504—6. 13/6. [6/6.*].) Ri.

F. Mauthner, *Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons.* Bei der Claisenschen Umlagerung des *Allyläthermonomethylresorcins* wandert die Allylgruppe in die p-Stellung zur OCH_3- und o-Stellung zur OH-Gruppe. Auch *Allyläthermonomethylhydrochinon* lagert sich analog um; hier existiert nur eine Umlagerungsmöglichkeit.

Allyläthermonomethylresorcin, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus Resorcinmonomethyläther in Aceton mit Allylbromid und K_2CO_3. Öl. Kp.$_{15}$ 125—126°. Liefert beim Kochen mit Dimethylanilin *2-Oxy-4-methoxyallylbenzol*, $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_3(C_3H_5)^1(OH)^2(OCH_3)^4$. Öl. Kp.$_{15}$ 143—144°. — *2,4-Dimethoxyallylbenzol*, $C_{11}H_{14}O_2$ = $C_6H_3(C_3H_5)^1(OCH_3)_2^{2,4}$. Mit Dimethylsulfat und NaOH. Öl. Kp.$_{14}$ 125—126°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton die bekannte *Dimethyl-β-resorcylsäure* vom F. 108°. — *Allyläthermonomethylhydrochinon*, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus Hydrochinonmonomethyläther u. Allylbromid mit K_2CO_3 in Aceton. Öl. Kp.$_{12}$ 119—120°. Liefert beim Kochen mit Dimethylanilin *6-Oxy-3-methoxyallylbenzol*. Öl. Kp.$_{12}$ 144—145°. — *3,6-Dimethoxyallylbenzol*, $C_{11}H_{14}O_2$. Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und NaOH. Öl. Kp.$_{14}$ 126°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **102**. 41—44. April. [28/1.] Budapest, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

F. Mauthner, *Die Synthese des Pikamars.* Vf. konnte durch die nachfolgend beschriebene Synthese des im Buchenholzteer aufgefundenen *Pikamars* dessen Konst. als die eines *4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzols*, $C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)^1(OCH_3)_2^{3,5}(OH)^4$, beweisen.

2,6-Dimethylpyrogallolallyläther, $C_6H_3(OC_3H_5)^1(OCH_3)_2^{2,6}$ (Liebigs Ann. **414**. 250; C. **1918**. I. 712) liefert beim Kochen mit Dimethylanilin *4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol*, $C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)^1(OCH_3)_2^{3,5}(OH)^4$. — *4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol*, $C_{13}H_{16}O_4$ = $C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)^1(OCH_3)_2^{3,5}(OCO \cdot CH_3)^4$. Mit Acetylchlorid in h. Eg. Krystalle aus verd. A., F. 43—44°, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Liefert in A. mit H_2 und Pd *4-Acetoxy-3,5-dimethoxypropylbenzol*, $C_{13}H_{18}O_4$ = $C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)^1(OCH_3)_2^{3,5}(OCO \cdot CH_3)^4$. Krystalle aus A., F. 87°. Liefert das schon von A. W. Hofmann beschriebene *Dibromderiv.* $C_{13}H_{16}O_4Br_2$ vom F. 101 bis 102° und gibt bei der Verseifung mit alkoh. NaOH das *4-Oxy 3,5-dimethoxypropylbenzol* (*Pikamar*), $C_{11}H_{16}O_3$ = $C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)^1(OCH_3)_2^{3,5}(OH)^4$. Öl vom Kp. 285°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **102**. 36—40. April. [28/1.] Budapest, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Jeanne Apolit, *Über die Dehydratation des Phenyl-1-dimethyl-2,2-butanols-1 und des Diphenyl-1,3-dimethyl-2,2-propanols-1.* Die Dehydratation des *Phenyldimethyl-*

butanols über Infusorienerde bei 300° lieferte zwei KW-stoffe, $C_{12}H_{16}$, vom Kp. 195 bis 198° und 204—206°, welche bei der Oxydation mit CrO_3 Acetophenon u. Äthylphenylketon lieferten. Der erste besteht daher vorwiegend aus *2-Methyl-3-phenylpenten-2*, $C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) : C(CH_3)_2$, der zweite aus *3-Methyl-2-phenylpenten-2*, $CH_3 \cdot C_6H_5) : C(CH_3) \cdot C_2H_5$. — *Dimethyldiphenylpropanol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, liefert über Infusorienerde bei höchstens 240° ein KW-stoffgemisch vom Kp.$_{10}$ 170—172°, das aus *2-Phenyl-3-benzylbuten-2*, $CH_3 \cdot C(C_6H_5) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, und *2-Methyl-3,4-diphenylbuten-2*, $(CH_3)_2C : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, besteht, da bei der Oxydation mit CrO_3 Aceton, Acetophenon, Methylbenzylketon, Desoxybenzoin u. Benzoesäure erhalten wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1493—96. 13/6.*) Rr.

S. Posternak, *Über die Synthese der Inosithexaphosphorsäure.* Der Inhalt der vorliegenden Arbeit deckt sich mit dem der früheren Veröffentlichungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1216. **169**. 37. 138. 337; C. **1919**. III. 922. 923. 1053). Die Inosithexaphosphorsäure hat die Formel $C_6H_{18}O_{24}P_6$. Vf. widerlegt die Angaben Andersons (Journ. Biol. Chem. **43**. 117; C. **1920**. III. 742), aus Inosit und H_3PO_4 bei Ggw. von P_2O_5 nicht *Inosithexaphosphorsäure*, sondern vielleicht *Inositdipyrophosphorsäure* erhalten zu haben, mit der Behauptung, daß Anderson infolge unrichtiger Ausführung der Methode des Vfs. zu anderen Körpern gelangt sei. (Helv. chim. Acta **4**. 150—65. 1/2. 1921. [5/11. 1920.].) Wege.

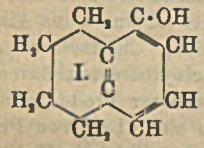
M. Sommelet und **P. Couroux**, *Über ein Verfahren zur Darstellung des Succinylbernsteinsäureesters.* Der nach Hamel (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 390; C. **1921**. III. 864) dargestellte *γ-Chloracetessigester* liefert bei der Einw. von K-Acetat allein oder in Ggw. von Bzl. oder A., von NH_3 oder äth. NH_3, Dimethylamin in Bzl., verd. NaOH, Phthalimidkalium oder Natriummalonester in Bzl. ausschließlich Succinylbernsteinsäureester. Auch der Ersatz des Cl durch die Alkoxy- oder Phenoxygruppe mißlang. Durch Erwärmen von 16,5 g Chloracetessigester mit der Lsg. von 2,3 g Na in 40 ccm A. wurden 3,7 g Succinylbernsteinsäureester, F. 125—126°, und reichliche Mengen nicht unzers. destillierbarer Prodd. erhalten. Durch Schütteln von 82 g Chloracetessigester mit 500 ccm einer Lsg. von Phenol in n. NaOH entsteht der Ester in 58%ig. Ausbeute. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 402—6. 20/6. [18/4.] Paris, Faculté de Pharmacie.) Richter.

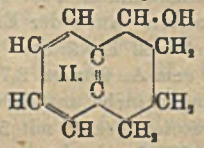
Pariselle, *Über die Zusammensetzung des französischen Terpentinöls und über das Bromid des α-Pinens.* Durch fortgesetztes Fraktionieren im Vakuum wurden aus 15 l Terpentinöl KW-stoffe mit folgenden Konstanten isoliert: *α-Pinen.* $Kp._{760}$ 153,5—154,5°; $Kp._{32}$ 62°. $D.^0$ 0,8748; $d\,\Theta = \frac{D_0}{1 + k\Theta}$; $k^{17}{}_0 = 0{,}00093$; $k^{50}{}_0 = 0{,}001$. $n_D^{18} = 1{,}4690$. Viscosität $\eta = 0{,}0141$. $[\alpha]_D^{15} = -43{,}48°$. Rotationsdispersion: 1 ($\lambda = 589$), 1,185 ($\lambda = 546$), 1,44 ($\lambda = 492$), 2 ($\lambda = 436$). Die höchste bisher für α-Pinen bekannte Drehung war −41,96° (vgl. Aignan, Thèse de doctorat, 1893). — *β-Pinen.* $Kp._{760}$ 163—164°; $Kp._{34}$ 71,5°. $D.^0$ 0,8848; $D.^{15}$ 0,8728. $n_D^{18} = 1{,}479$. Viscosität $\eta = 0{,}0173$. $[\alpha]_D^{15} = -19{,}80°$. Rotationsdispersion: 1 ($\lambda = 589$), 1,1 ($\lambda = 546$), 1,15 ($\lambda = 492$), 1,08 ($\lambda = 436$) — Durch Einw. von HBr-Gas auf α-Pinen in der Kälte entsteht vorwiegend *Isobornylbromid* (so im Original. Der Ref.). Krystalle (aus h. CH_3OH). F. 94°. $Kp._{12}$ 94°. $[\alpha]_D^{15} = +27{,}95°$ (in Toluol). Daneben erhält man, namentlich in Eg., in geringer Menge ein sicher unreines, fl. Isomeres, $Kp._{12}$ 96°, $n_D = 1{,}506$, $[\alpha]_D$ = ca. +30°. Die mit β-Pinen erhaltenen Derivv. sind bis auf die Drehung gleich denen aus α-Pinen. Das feste Bromid zeigt $[\alpha]_D = +31{,}50°$, das fl. +22°. Aus diesen Daten läßt sich unter der Annahme, daß β-Pinen die reine aktive Form ist, die Drehung des d-α-Pinens zu +48,80° berechnen, was mit den bekannten Werten übereinstimmt (vgl. Vèzes, Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 932; C. **1909**. II. 1742; Smith, Journ. and Proc. of Roy. Soc. of N. S. Wales **32**. 195). — Bei der

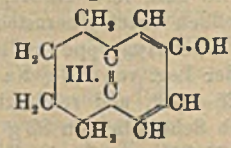
Einw. von Br auf α-Pinen in CCl_4 bei —10° sind entgegen Wallach (Liebigs Ann. **264**. 8) mehr als 2 Atome erforderlich, um bleibende Gelbfärbung hervorzurufen. Hierbei findet gleichzeitig Addition und Substitution statt. Durch Dest. des Reaktionsprod. wurde neben Isobornylbromid, F. 94°, in schlechter Ausbeute das inaktive Wallachsche *Pinendibromid*, F. 166—168°, isoliert, das sich bei der Dest. unter 12 mm zers. und neben einem fl. Monobromid ein Dibromid liefert, das nach beginnender Zers. bei 130° bei 150° schm. Das Bromid vom F. 166° ist wahrscheinlich kein Additionsprod. des α-Pinens. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1496—99. 13/6.*) Richter.

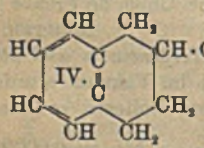
Hervé de Pommereau, *Über die Reduktion des Naphthoesäureäthylesters und einen Fall von Reduktion eines Alkohols zum Kohlenwasserstoff durch Natrium und absoluten Alkohol. α-Naphthoesäure* wurde durch Oxydation von α-Naphtbylalkohol mit CrO_3, besser mit HNO_3 (D. 1,13) bereitet. Der Äthylester wird durch Na und A. zu *1,4-Dihydro-α-methylnaphthalin*, $C_{11}H_{12}$, reduziert. Kp.$_{760}$ 228°. Gibt ein Dibromid, $C_{11}H_{12}Br_2$, F. 84°, und kein Pikrat, was für das Vorliegen einer 1,4-Dihydroverb. spricht. Entsteht auch durch Red. von α-Naphthylalkohol und α-Methylnaphthalin durch Na und A. — *α-Naphthylalkohol*. Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Trioxymethylen. Zers. sich bei der Dest. teilweise unter B. des Äthers $(C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2O$, F. 118°. — *α-Methylnaphthalin*. Aus Naphthylmagnesiumbromid und Dimethylsulfat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1503 bis 1504. 13/6.*) Richter.

A. Brochet und **R. Cornubert**, *Über die Tetrahydronaphthole*. (Vgl. Brochet, Bull. Soc. Chim. Paris [4] **13**. 198.) Bei Hydrierung von *α-Naphthol* bei 130° mit



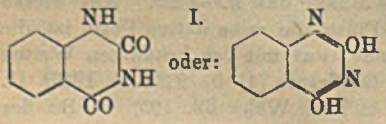


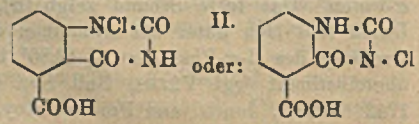




H_2 unter 15 Atmosphären bei Ggw. von Ni entstehen neben 15% *ar-Tetrahydro-α-naphthol* (I.), F. 68°, 85% *ac-Tetrahydro-α-naphthol* (II.). Dicke, an der Luft sich langsam bräunende Fl., Kp.$_{17}$ 139—140° (korr.), $D.^{17}_4$ 1,0896, $n_D^{17} = 1{,}5671$. — *Phenylurethan*, F. 121°. — *β-Naphthol* liefert unter gleichen Bedingungen neben 25% *ar-Tetrahydro-β-naphthol* (III.), F. 57,5°, 75% *ac-Tetrahydro-β-naphthol* (IV.). Sehr dicke, an der Luft sich bräunende Fl., Kp.$_{30}$ 144,5—146,5° (korr.), $D.^{17}_4$ 1,0715, $n_D^{17} = 1{,}5523$. — *Phenylurethan*, F. 99°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1499 bis 1500. 13/6.*) Richter.

John Richard Scott und **Julius Berend Cohen**, *Über einige Carbamidosäuren und ihre Hydantoine*. Die Resultate der Unters. der Vff. über Hydantoin sind in der inzwischen erschienenen Arbeit von Bogert u. Scatchard (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2052; C. **1920**. I. 833) enthalten. Daher werden nur noch die folgenden Ergänzungen mitgeteilt: *Hydantoin* (I.), *Na-Salz*, $C_3H_3O_2N_2Na + 5H_2O$. Nadeln. — *Dimethyläther*, F. 164°. — *Chloramin*, $C_3H_3O_2N_2Cl$. Mit NaClO. — *o-Acetylcarbamidobenzoesäure*, $CH_3CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus verd. Essigsäure oder aus A. verfilzte Nadeln, die bei 220° sintern und bei 225° unter Gasentw. schm. —





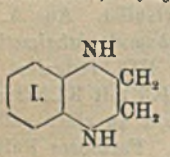
o-Benzoylcarbamidobenzoesäure, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4COOH$. Aus sd. W. lange Prismen, die zum Teil bei etwa 200° schm. unter Zerfall in Hydantoin u. Benzoesäure. — *3-Amidophthalsäurechlorhydrat*. B. durch Red. von 3-Nitrophthalsäure mit $SnCl_2$ + HCl. Feine Nadeln, die beim Erhitzen sich schwärzen, bei 210° erweichen u. bei 225° unter Gasentw. schm. — *3-Amidophthalsäure*. Nadeln, F. 191 bis 192° unter Zers. — *3-Carbamidophthalsäure*, $C_9H_8O_5N_2$, $^1/_2H_2O$. Aus Amidophthalsäure-HCl und KCNO. Krystallinisches, grünlichgelbes Pulver, F. 183—185° unter Zers. Unl. in Chlf., Aceton und PAe., wl. in A. und Ä. — *Acetylcarbamidophthalsäureanhydrid*. Mit Essigsäureanhydrid. F. 246—247° unter Zers. — *Hydantoin der 3-Carbamidophthalsäure* (*Diketotetrahydrochinazolincarbonsäure*), $C_9H_6O_4N_2$. Carbamidophthalsäure wird mit HCl erwärmt. Aus sd. W. kleine Nadeln; sie schm. nicht unter 320°, sublimieren aber langsam oberhalb 280°. Wl. in A. — *Na-Salz*, $C_9H_5O_4N_2Na$ + $3H_2O$. Dünne Nadeln. Sll. in W. Bei der Einw. von NaClO auf das Hydantoin entsteht eine *Verb.* von Formel II. oder ihrer tautomeren Struktur. Sehr unbeständig. Das Na-Salz krystallisiert aus W. in Nadeln, die Krystallwasser enthalten. — *Hydantoindimethyläther*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$. Mit Methylsulfat. Aus A. + W. kleine Nadeln, F. 307—311°. Wl. in W. und A. — *3-Carbamidophthalmethylester-(1)-säure-(2)*. 3-Nitrophthalestersäure wird mit $SnCl_2$ + HCl reduziert zu *3-Aminophthalestersäure* (Nadeln, F. 150°) und das Aminoester-HCl mit KCNO umgesetzt. Krystallinisches Pulver, das bei 162° unter Zers. schm. u. zu einer gelben M., F. bis etwa 185°, wieder erstarrt. — *Hydantoinmethylester*. Farbloses Pulver, das aus verd. A. umkrystallisiert werden kann. Es färbt sich gegen 180° gelb u. schm. bei 310—312°. — *Dimethyläther des Hydantoinmethylesters*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$. Mit überschüssigem Methylsulfat. Aus sd. A. Nadeln, F. 144°. — Bei der Nitrierung von Hydantoin mit H_2SO_4 + HNO_3 entsteht ein Gemisch von Mono- und Dinitroprod., F. 298°.

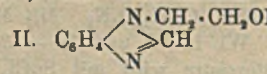
Vorläufige Mitteilung über 4-p-Oxybenzylhydantoin und seine Derivate. *4-p-Acetoxybenzylhydantoin*. Mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. Aus verd. A. Nadeln, F. 117—118°. — *4-p-Acetoxybenzylhydantoin-OO-dimethyläther*, $C_{14}H_{16}O_{11}N_2$. Mit Dimethylsulfat. Aus A. glänzende Nadeln, F. 144—145°. — *4-p-Oxybenzylhydantoindimethyläther*. Aus A. glänzende Blättchen, F. 180—182°. — *Methyläther*, $C_{13}H_{16}O_3N_2$. Mit Methylsulfat. Aus Toluol krystallisiert, F. 134°. — *Benzolazohydantoin*, $C_{16}H_{12}O_3N_4$. Aus A. orangefarbene Nadeln, die bei 205° erweichen, dunkel werden und schließlich vollständig bei 220° schm. — *Na-Salz*, $C_{10}H_8O_4N_2Na$ + $5H_2O$. Aus W. + A. flache, prismatische Krystalle. (Journ. Chem. Soc. London **119**. 664—72. Mai. [18/3.] Leeds, Univ.) Sonn.

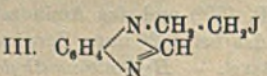
Jakob Meisenheimer und **Bruno Wieger**, *Über N-Vinylbenzimidazol*. Zum Zweck der Darst. spiegelbildisomerer Verbb. des dreiwertigen N (vgl. Meisenheimer, Liebigs Ann. **420**. 190; C. **1920**. III. 250) sollte versucht werden, zwei in 1,3- oder 1,4 Stellung stehende N-Atome eines 5- oder 6-Ringes durch eine Brücke von C-Atomen nochmals untereinander zu verknüpfen. Es gelang nicht, im *Tetrahydrochinoxalin* (I.) in eines der beiden N-Atome eine Seitenkette von 2 oder 3 C-Atomen einzuführen. Auch Monoacylderivv. konnten nicht erhalten werden. Aus *Benzimidazol* ließen sich *Benzimidazolyl-N-äthanol* (II.) und *Benzimidazolyl-N-äthyljodid* (III.) gewinnen. Letzteres liefert aber beim Kochen mit alkoh. KOH nicht das gewünschte Ringsystem V., sondern *N-Vinylbenzimidazol* (IV.). Erhitzt man Benzimidazolyl-N-äthyljodid für sich, so entsteht allerdings ein Prod. gleicher Zus., das alles J in ionogener Bindung enthält, das aber offenbar nicht die Verb. V. darstellt, sondern ein durch intermolekulare Alkylierung entstandenes Polymeres ist.

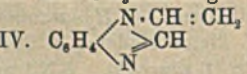
Versuche. *Tetrahydrochinoxalin* (I.). Aus Chinoxalin mit Na u. A. Krystalle aus A. + Ä. (2 : 1), F. 97,5°. — *Dibenzoyltetrahydrochinoxalin*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, mit Benzoylchlorid in Aceton. Krystalle aus A., F. 201,5°, l. in 60 Tln. sd. oder

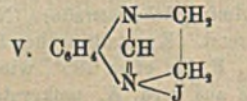
500 Tln. k. A., zwl. in W. und Ä. — *Benzimidazol.* Aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure. Krystalle aus Xylol. — *Pikrat*, $C_7H_8N_2, C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 223°. — *Benzimidazolyl-N-äthanol*, $C_9H_{10}ON_2$ (II.). Am besten aus Benzimidazol und Äthylenoxyd bei Ggw. von wenig W. bei 20° (1—2 Tage). Reinigung über das Pikrat. $Kp._{10}$ 235—238°. Krystalle aus Bzl., F. 107—108°, ll. in h. W., sll. in A., wl. in Ä. — *Pikrat*, $C_9H_{10}ON_2, C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus A., prismatische Spieße aus W., F. 240°, l. in ca. 100 Tln. sd. W. oder 40 Tln. h. A., wl. in k. A., zll. in k. W. — *Hydrochlorid*, $C_9H_{10}ON_2$, HCl. Nadeln aus A. F. 183—184°. — *Chloroplatinat*, $(C_9H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Orangerote Prismen. Zers. bei 189—190°. — *Benzimidazolyl-N-äthyljodid* (III.). Aus dem Äthanol mit sd. HJ (D. 1,99) und rotem P. Hellgelbes, dickes Öl, das sich nicht reinigen läßt. Polymerisiert sich beim Aufbewahren oder Erhitzen (s. u.). — *Hydrojodid*, $C_9H_9N_2J$, HJ. Krystalle aus A. + Ä. Erweicht bei 170°, F. 174—175° unter Gelbfärbung, von sd. W. zers. — *Pikrat*, $C_9H_9N_2J, C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus A. F. 197°. — *Vinylbenzimidazol*, $C_9H_8N_2$ (IV.). Aus vorstehendem Jodid mit sd. CH_3ONa-Lsg. Öl.









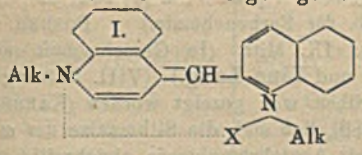


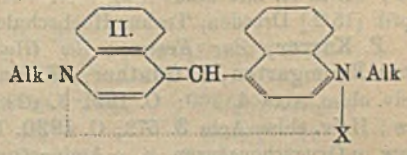
$Kp._{13}$ 144—146°. Verändert sich an der Luft, liefert mit HJ vorstehendes Jodid, mit sd., verd. HCl das Äthanol zurück. — *Pikrat*, $C_9H_8N_2, C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus A., F. 194—195°. Geht beim Kochen mit W. teilweise in das Äthanolpikrat über. — *Chloroplatinat*, $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbe Nadeln aus W., Zers. bei 240 bis 245°. — *Polymeres Benzimidazolyl-N-äthyljodid*, $(C_9H_9N_2J)_x$ (s. o.). Weißes, amorphes Pulver, swl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in h. W. F. über 360°. Zers. sich unter J-Abscheidung. — *Polymeres Pikrat*, $C_9H_8N_2, C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber, flockiger Nd. F. über 360°. Die polymere Base ist in W. l., läßt sich aber nicht rein erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **102**. 45—62. April. [15/2.] Berlin, Landwirtschaftl. Hochschule. Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

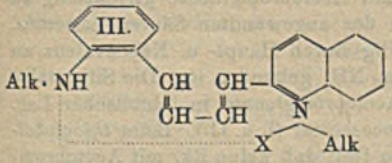
W. König und **O. Treichel**, *Zur Frage der Konstitution der Cyanine.* Nach den chemischen Eigenschaften des roten *Isocyanins* und des blauen *Lepidincyanins* war König früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 166; C. **1912**. II. 1219) zu der Anschauung gelangt, daß die von ihm vorgeschlagenen Formeln dieser Farbstoffe I., bezw. II. durch die Kaufmannschen Formeln III., bezw. IV. zu ersetzen seien. Auf Grund spektrographischer Unterss., die im Original durch Absorptionskurven wiedergegeben werden, kommen die Vff. jetzt zu der Überzeugung, daß diese Formeln III., bezw. IV. auszuschließen sind, und die Ringformeln I, bezw. II. stark an Wahrscheinlichkeit gewinnen, zu welchem Ergebnis auch schon Decker und Kaufmann (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 219; C. **1911**. II. 959) auf anderem Wege gekommen sind. Einen indirekten Beweis hierfür liefert auch die Arbeit von Mills und Evans (Journ. Chem. Soc. London **117**. 1035; C. **1921**. I. 28). Nach den modernen, mit Partialvalenzen arbeitenden Anschauungen dürfte die Isocyaninformel I. etwa durch die Formel V. zu ersetzen sein.

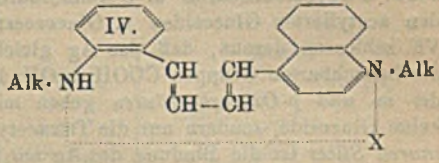
Bei Gelegenheit dieser Unterss. ist außer den zu Vergleichszwecken benutzten noch eine ganze Reihe anderer Kondensationsprodd. von *Dimethylaminobenzaldehyden* und *Dimethylaminozimtaldehyden* mit α- und γ-Methylcyclammoniumbasen dargestellt und spektroskopisch untersucht worden. Daraus ergeben sich folgende Schlüsse: Die o-Dimethylaminoverbb. sind in viel geringerem Grade wahre Farbstoffe als die p-Verbb. Der Rest des α-Methyl-α'-phenylpyridins an Stelle des

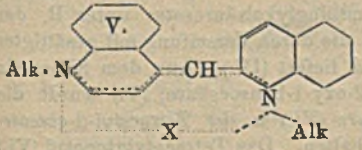
Chinaldinrestes beeinflußt die Absorption stark hypsochrom. Der Ersatz einer cyclisch gebundenen Vinylengruppe durch ein S-Atom verändert auch den Charakter der Absorption nur unwesentlich. Eine streptostatisch eingefügte Vinylengruppe wirkt ohne wesentliche Änderung der Kurvenform auxochrom; diese Wrkg. ist weitgehend von der Konst. des betreffenden Substanzenpaares abhängig; bei wirklichen Farbstoffen ist sie geringer als bei Nichtfarbstoffen.

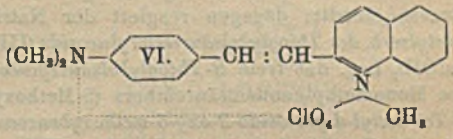




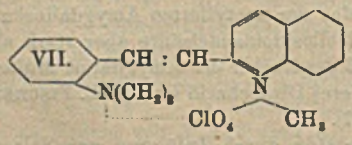








Versuche. *p-Dimethylaminozimtaldehyd.* Aus Dimethylaminobenzaldehyd u. Acetaldehyd. Tiefgelbe Blättchen, F. 141°; im Hochvakuum fast unzers. destillierbar. — *o-Dimethylaminozimtaldehyd* konnte nicht rein erhalten werden. Die Cyclammoniumsalze wurden weist als Perchlorate verwendet. — *Lepidinmethylperchlorat*, $C_{11}H_{12}O_4NCl$. F. 153°. — *α-Methyl-α'-phenylpyridinmethylperchlorat*, $C_{18}H_{14}O_4NCl$. Farblose Nadeln, F. 178°. — *Benzothiazolmethylperchlorat*, $C_8H_8O_4NSCl$. F. 149°. — *μ-Methylbenzothiazolmethylperchlorat*, $C_9H_{10}O_4NSCl$. F. 126°. Die folgenden Farbstoffe wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, durch Erhitzen der Komponenten in A. oder CH_3OH bei Ggw. von Piperidin dargestellt. — *p-Dimethylaminobenzalchinaldinmethylperchlorat*, $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$ (VI.). Blauglänzende, rote Platten aus Eg., F. 274°. Färbt tannierte Baumwolle fuchsinrot. Die wss. Lsg. wird durch überschüssige Säure, sowie durch konz. NaOH entfärbt. — *Diperchlorat*, $C_{20}H_{22}O_8N_2Cl_2$. Schwach bräunliche Nadeln, F. 231°, von W. hydrolysiert. — *p-Dimethylaminobenzalchinaldinäthyljodid*, $C_{21}H_{23}N_2J$. Blauglänzende Prismen, F. 249°. — *p-Dimethylaminobenzallepidinmethylperchlorat*, $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$. Grünschillernde Prismen aus Nitrobenzol, F. 233°, färbt tannierte Baumwolle violett. — *p-Dimethylaminobenzal-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat*, $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$. Blauschimmernde, rote Nadeln, F. 245°, färbt tannierte Baumwolle rot. — *p-Dimethylaminobenzal-α-methyl-α'-phenylpyridinmethylperchlorat*, $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$. Gelbrote Nadeln aus A., F. 189°, färbt tannierte Baumwolle orange. — *o-Dimethylaminobenzalchinaldinmethylperchlorat*, $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$ (VII.). Rote Nadeln aus W., F. 186°, färbt tannierte Baumwolle gelbrot. — *o-Dimethylaminobenzal-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat*, $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$. Rote Blättchen aus W., F. 184°, färbt tannierte Baumwolle gelbrot. — *p-Dimethylaminocinnamalchinaldinmethylperchlorat*, $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Grünglänzende Krystalle, F. 243°, färbt tannierte Baumwolle violettblau.



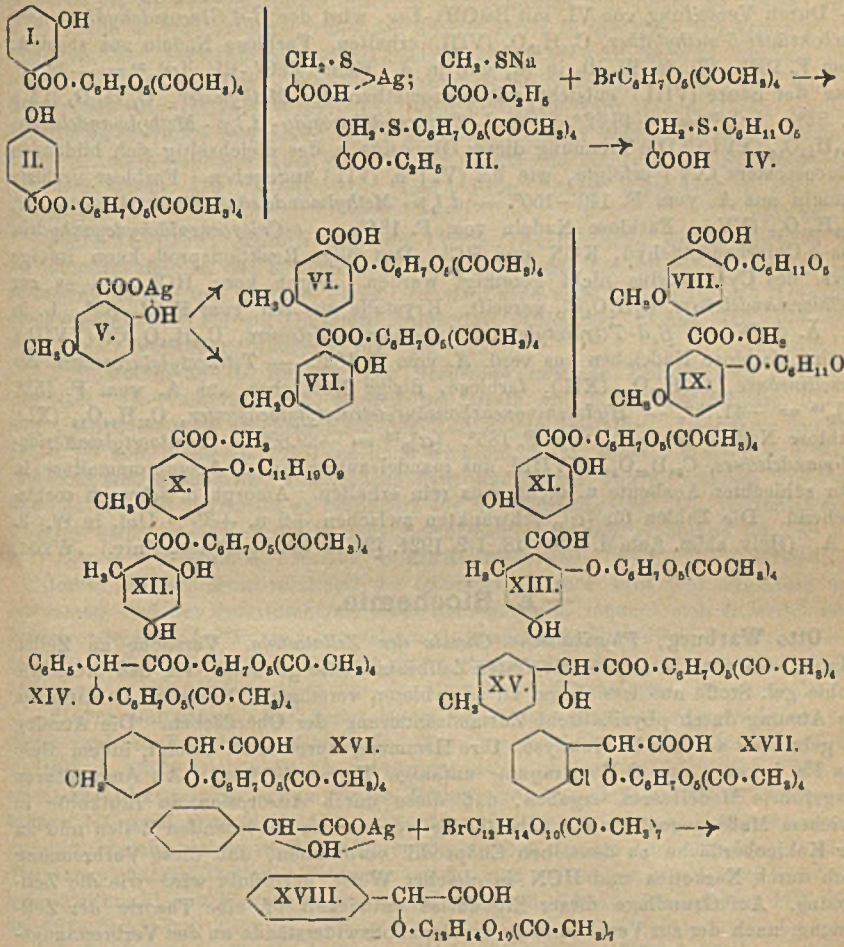
— *p-Dimethylaminocinnamal-μ-methylbenzothiazolmethylperchlorat*, $C_{21}H_{21}O_4N_2SCl$. Mit Essigsäureanhydrid. Grünlich schillernde Krystalle, F. 244°, färbt tannierte Baumwolle blauviolett. — *Methylisocyaninperchlorat*, $C_{21}H_{19}O_4N_2Cl$, $^1/_2H_2O$ (I., X = ClO_4, Alk = CH_3). Aus 2 Mol. Chinolin- und 1 Mol. Chinaldinmethylperchlorat in A. mit 2 Mol. NaOH. Grünblau schimmernde Nadeln aus Eg., zers. sich über 210°, wl. in A. mit blaustichig roter Farbe. (Journ f. prakt. Ch. [2] **102**. 63—84. April. [15/2.] Dresden, Techn. Hochschule, Lab. für Farbenchemie.) Posner.

P. Karrer, *Zur Kenntnis der Glucoside.* IX. Mitt. (In Gemeinschaft mit **Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder** und **Lina Lang.**) (VIII. Mitt. vgl. Helv. chim. Acta **4**. 100; C. **1921** I. 629.) Früher war gezeigt worden (Karrer usw., Helv. chim. Acta **3**. 573; C. **1920**. III. 889), daß sich die Silbersalze der *α*-, bezw. o-Oxycarbonsäuren u. o-Aminosäuren mit Acetobromglucose gleichzeitig zu den acetylierten Glucosiden u. Glucoseestern der angewandten Säuren umsetzen. Vff. schlossen daraus, daß das Ag gleichzeitig durch Haupt- u. Nebenvalenz an die benachbarten Gruppen COOH u. OH, bezw. NH_2 gebunden ist. Die Silbersalze der *m- und p-Oxycarbonsäuren* geben mit Acetobromglucose in toluolischer Lsg. keine Glucoside, sondern nur die Tetracetylglucoseester (I. u. II.). Beim *thioglykolsauren Silber* ist die Bindung des Ag am S so fest, daß keine Rk. mit Acetobromglucose eintritt; dagegen reagiert der Natriumthioglykolsäureester unter B. der *Acetylverb. des Thioglykolsäureesterglucosids* (III.), die durch Verseifung mit gesättigter $Ba(OH)_2$-Lsg. das freie *S-Thioglykolsäureglucosid* liefert (IV.). Aus dem Silbersalz des Monomethylgentisinsäureäthers (5-Methoxy-2-oxy-1-benzoesäure) (V.) wurde die *β-Tetracetyl-d-glucosido-2-oxy-5-methoxybenzoesäure* (VI.) u. *der Tetracetyl-d-glucoseester des Gentisinsäuremonomethyläthers* (VII.) erhalten. Das Tetracetylglucosid (VI.) ließ sich in die *β-d-Glucosido-2-oxy-5-methoxybenzoesäure* (VIII.) u. diese durch Diazomethan in den Methylester (IX.) umwandeln. Der letztere unterscheidet sich von dem in Primula officinalis vorkommenden *Primulaverin* (X.) nur durch die Art des Zuckers. Das Silbersalz der Gentisinsäure reagiert mit Acetobromglucose nur unter B. des *Tetracetyl-d-glucoseesters der Gentisinsäure* (XI.). Ebenso setzt sich das orsellinsaure Silber nur zum *Tetracetyl-d-glucoseester der Orsellinsäure* (XII.) um. Das *β-Tetracetyl-d-glucosid der Orsellinsäure* (XIII.) wurde nicht erhalten. Früher war gezeigt worden (vgl. Karrer, Nägeli u. Weidmann, Helv. chim. Acta **2**. 425; C. **1920**. I. 385), daß aus d,l-mandelsaurem Silber u. Acetobromglucose neben Tetracetylglucosid u. Tetracetylglucoseester der Mandelsäure sich noch die Verb. (XIV.) bildet, die Glucosid u. Ester zugleich ist, u. zwar war aus dem racemischen Silbersalz die β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäuretetracetyl-d-glucoseester entstanden, so daß nur die l-Mandelsäure zur Aufnahme der beiden Zuckerreste befähigt ist. Im Gegensatz dazu wurde aus p-Methylmandelsäure deren *Tetracetyl-d-glucoseester* (XV.) und die *β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-p-methylmandelsäure* (XVI.), aus o-Chlormandelsäure die *β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-o-chlormandelsäure* (XVII.) erhalten.

Frühere Unterss. haben ergeben (Karrer, Nägeli u. Lang, Helv. chim. Acta **3**. 573; C. **1920**. III. 889; Zemplén, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 996; C. **1920**. III. 89), daß der Zucker des Amygdalins keine Cellobiose sein kann. Die Synthese der *Heptacetylmaltosido-d,l mandelsäure* (XVIII.) aus inaktivem, mandelsaurem Ag u. Acetobrommaltose hat zu einem Prod. geführt, das der acetylierten Amygdalinsäure sehr ähnlich ist, von der synthetischen Acetylcellosidomandelsäure aber stark abweicht. Vff. kommen daher zu dem Schluß, daß der Zucker des Amygdalins *Maltose* oder ein mit Maltose sehr nahe verwandtes anderes Disaccharid ist (vgl. E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1508; C. **95**. II. 407).

Eine Beeinflussung der Drehung der Glucoside durch Zufügung von Salzen, Säuren u. Basen würde auf lockere Additionsverbb. deuten, wie man sie bei manchen Zuckern beobachtet hat. Es zeigte sich, daß das Rotationsvermögen der beiden

β-Glucoside *Salicin* u. *Amygdalin* nur durch Borax u. NaOH in nennenswerter Weise beeinflußt wurde, u. daß das α Glucosid *Menthol-α-Glucosid* sich auch Borax gegenüber recht indifferent verhielt. Die Glucoside scheinen somit in weit geringerem Grade als die freien Zucker mit Salzen u. ähnlichen Körpern in Bindung u. Adsorption zu treten.



Experimentelles: *β-Tetracetyl-d-glucosidothioglykolsäureäthylester*, $C_{18}H_{26}O_{11}S$ (III.), aus Kaliumthioglykolsäureäthylester u. Acetobromglucose in methylalkoh. Lsg. Lange, farblose Nadeln aus h. W. vom F. 63°; l. in A., Ä. u. Bzl., fast unl. in k., swl. in h. W., $[\alpha]_D^{15} = -58{,}52°$. Durch Verseifung mit $Ba(OH)_2$-Lsg. entsteht die *β-d-Glucosidothioglykolsäure*, $C_8H_{14}O_7S$, Krystalle aus A. vom F. 148 bis 150°. Ll. in W., zll. in A., unl. in Ä. $[\alpha]_D = -66{,}19°$. — *p-Oxybenzoesäuretetracetylglucoseester*, $C_{21}H_{24}O_{13}$ (II.), farblose Krystalle aus wenig verd. A. vom F. 197°. $[\alpha]_D^{20} = -29{,}76°$. — *m-Oxybenzoesäuretetracetylglucoseester*, $C_{21}H_{24}O_{12}$ (I.), kleine farblose Nadeln vom F. 147° (aus A.). $[\alpha]_D^{20} = -26{,}45°$. — *β-Tetracetyl-d-glucosidohydrochinoncarbonsäure-5-methyläther*, $C_{23}H_{28}O_{13}$ (VI), aus dem Silbersalz der 5-Methoxy-2-oxy-1-benzoesäure mit Acetobromglucose in toluolischer Lsg. Vom

AgBr wird abfiltriert u. das k. Filtrat wiederholt mit verd. NH_3 ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der NH_3-Auszüge bildet sich VI. Farblose Krystalle aus A. vom F. 172—174°. $[\alpha]_D^{20} = -32{,}13°$. Durch Einengen der Toluolmutterlauge krystallisiert der *Tetracetylglucoseester des Hydrochinoncarbonsäure-5-methyläthers*, $C_{22}H_{26}O_{13}$ (VII.), aus. Nadeln aus A. vom F. 163°. In A. schwerer l. als (VI.). $[\alpha]_D^{20} = -40{,}20°$. — Durch Verseifung von VI. mit $Ba(OH)_2$-Lsg. wird der *β-d.Glucosidohydrochinoncarbonsäure-5-methyläther*, $C_{14}H_{18}O_9$ (VIII.) erhalten. Farblose Nadeln aus absol. A. vom F. 166°. Sll. in W., ll. in A., unl. in Ä. Keine $FeCl_3$-Rk. $[\alpha]_D^{20} = -39{,}63°$. Aus der Säure (VIII.) entsteht mit Diazomethan der *Methylester*, $C_{15}H_{20}O_9$ (IX.). F. 83°. $[\alpha]_D^{20} = -48{,}52°$. — *β-Tetracetylglucosido-d,l,p-Methylmandelsäure*, $C_{23}H_{28}O_{13}$ (XVI.). Die Trennung dieses Glucosids u. des gleichzeitig sich bildenden Glucoseesters (XV.) erfolgte, wie bei (VI.) u. (VII.) angegeben. Farblose verfilzte Nadeln aus A. vom F. 149—150°. — *d,l,p-Methylmandelsäuretetracetylglucoseester*, $C_{23}H_{28}O_{13}$ (XV.). Farblose Nadeln vom F. 155°. — *o-Chlorbenzaldehydcyanhydrin* aus o-Chlorbenzaldehyd, KCN und HCl. Das ölige Reaktionsprod. kann infolge Zers. des Cyanhydrins nicht gereinigt werden. Durch konz. HCl wird es zur *o-Chlormandelsäure*, $C_8H_7O_3Cl$, verseift. Krystalle aus Bzl. vom F. 84—85°. L. in A., Ä. u. W. — *β,d-Tetracetylglucosido-o-chlormandelsäure*, $C_{22}H_{25}O_{12}Cl$ (XVIII.). Kleine, farblose Nädelchen aus verd. A. vom F. 182°. — *Tetracetylglucoseester der Orsellinsäure*, $C_{22}H_{26}O_{13}$ (XII.), farblose, filzige Nädelchen aus A. vom F. 153°. $[\alpha]_D^{18} = -41{,}75°$. — *Hydrochinoncarbonsäuretetracetylglucoseester*, $C_{21}H_{24}O_{13}$ (XI.), farblose Nadeln aus h. A. vom F. 185°. $[\alpha]_D^{18} = -39{,}82°$. — *Heptacetylmaltosido-d,l-mandelsäure*, $C_{34}H_{42}O_{20}$ (XVIII.), aus mandelsaurem Ag u. Acetobrommaltose in sehr schlechter Ausbeute u. nicht ganz rein erhalten. Amorph u. schwach rechtsdrehend. Die Zahlen für $[\alpha]_D$ schwankten zwischen +9 u. +35°. Unl. in W., ll. in A. (Helv. chim. Acta 4. 130—48. 1/2. 1921. [23/12. 1920.] Zürich, Univ.) Wege.

E. Biochemie.

Otto Warburg, *Physikalische Chemie der Zellatmung.* Versuche an Zellen zeigten, daß die Atmung an die festen Zellbestandteile gebunden ist, daß diese wie Kohle gel. Stoffe aus wss. Lsgg. zu adsorbieren vermögen. Narkotica beeinflussen die Atmung durch physikalische Zustandsänderung der Oberflächen. Die Atmung ist gebunden an eine Fe-Katalyse. Ihre Hemmung durch HCN erfolgt, indem diese das Fe in eine zur O-Übertragung unfähige Form überführt. An Aminosäuren ausgeführte Modellverss. ergaben, daß diese durch Adsorption an Blutkohle in gleichem Maße gegenüber O_2 unbeständig werden wie in lebenden Zellen und an der Kohleoberfläche zu denselben Endprodd. verbrennen, daß diese Verbrennung auch durch Narkotica und HCN in gleicher Weise beeinflußt wird wie die Zellatmung. Auf Grundlage dieser Ergebnisse entwickelt Vf. eine Theorie der Zellatmung, nach der zur Verkleinerung der Reaktionswiderstände an den Verbrennungsorten Adsorption und Schwermetalle dienen, und die Atmung als capillarchemischer Vorgang an den Fe-haltigen Oberflächen der festen Zellbestandteile abläuft. (Biochem. Ztschr. 119. 134—66. 16/7. [18/4.] Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) Spiegel.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Hérissey, *Synthetisierende Wirkung der α-Methyl-d-mannosidase.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim [7] 23. 409; C. 1921. III. 350.) Läßt man eine Lsg. von *Mannose* in stark verd. CH_3OH (10 g CH_3OH in 100 ccm) mit Luzernensamen stehen, so nimmt das Reduktionsvermögen ab, die Drehung zu. Die numerischen Werte lassen auf B. von *α-Methyl-d-mannosid* schließen, das auch in geringer

Menge isoliert werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1536—39. 13/6.*) Richter.

Antonín Němec und **František Duchoň**, *Versuche über Vorkommen und Wirkung der Saccharophosphatase im Pflanzenorganismus.* Enzym, das die künstlich hergestellten Saccharophosphate unter B. anorganischer Phosphate zu spalten vermag, wurde in verschiedenen ruhenden Samen, sowie in den Kartoffelblättern nachgewiesen. Bei Verwendung von Ca-Saccharophosphat wird kein l., sondern nur unl. Ca-Phosphat gebildet. Von den verschiedenen Samenarten zeigen die fett- u. ölführenden die stärkste Wrkg. Die Enzymtätigkeit wird schon durch geringe Alkalimengen völlig verhindert, durch schwache Acidität begünstigt mit bedeutend höherem Aciditätsoptimum (bei Mais $^{3}/_{100}$-n.) als für die autolytischen Phosphatasen. (Biochem. Ztschr. **119**. 73—80. 16/7. [13/4.] Prag, Staatl. Vers.-Anst. f. Pflanzenproduktion.) Spiegel.

Sture Lövgren, *Studien über die Urease.* Ausführliche Erörterung des V., der Eigenschaften u. der Rk der Sojaurease auf Grund der Literatur (am Schlusse zusammengestellt) und eigener Verss. Es wird eine neue Formel für die Anfangsgeschwindigkeiten bei p_H-Optimum aufgestellt. (Biochem. Ztschr. **119**. 215—93. 16/7. [19/4.] Stockholm, Biochem. Inst. der Univ.) Spiegel.

T. O. Smith und **O. Butler**, *Die Beziehung zwischen Kalium und Pflanzenwachstum.* In Wasserkulturen wurden bei Ersatz von KNO_3 der Nährlsg. durch $CaSO_4$ die bekannten Erscheinungen des Kalihungers bestätigt. Langsame Zugabe von K ist vom 3. bis ca. 12. Tage noch wirksam, später nicht. Weizen und Mais verhalten sich gleichartig, Buchweizen baut auf Zusatz von K weniger Trockensubstanz auf und verwertet es besonders für das Wurzelsystem. Die Assimilationstätigkeit wird durch K-Mangel nicht beeinträchtigt. (Ann. of botany **35**. 189 bis 225; Ber. ges. Physiol. **8**. 256. Ref. Schiemann.) Spiegel.

Lucie Doyer, *Fusariumbefall des Getreides.* Bisher wird fast allgemein angenommen, daß der Fusariumbefall nicht tief eindringt, sondern sich äußerlich verbreitet, wie dies bei Fusarium nivale auch tatsächlich der Fall ist; es wird aber gezeigt, daß z. B. bei Giberella Saubinetii daneben auch innere Infektion häufig vorkommt. (Angew. Botanik **3**. 75—83. März-April. Wageningen.) Volhard.

Pierre Dangeard, *Die Entwicklung der Aleuronkörper aus gewöhnlichen Vacuolen und die Bildung der Gerbstoffe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 1016; C. **1921**. I. 773.) Die Gerbstoffe entwickeln sich nicht aus Mitochondrien. Mikrochemische Rkk. zeigen, daß im jungen Embryo von Nadelhölzern kein Tannin vorhanden ist, wohl aber in älteren. Aus einer plastischen Substanz, *Metachromatin* genannt, welche schon in den Aleuronkörpern des Samens vorhanden ist, bilden sich vacuolenartige Gebilde, *Vacuome*, welche sich von einem bestimmten Entwicklungsstadium ab mit Tannin imprägnieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 995 bis 997. 18/4.*) Aron.

H. Sertz, *Über die Wirkung von Fluorwasserstoff und Fluorsilicium auf die lebende Pflanze.* HF u. SiF_4 sind für Nadelhölzer bei Gehalt von 1 : 10000 in der Luft akut, bei 1 : 250000 chronisch schädlich, für Fichte mehr als für Tanne. Die äußeren Anzeichen der Schädigung ähneln denen von SO_2. (Tharandter forstl. Jahrb. **72**. 1—13; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **8**. 131. Ref. Matouschek.) Spiegel.

R. Köhler, *Über oligodynamische Wirkung von Metallen auf Bakterien und höhere Pflanzen.* Vf. beobachtet Entw. u. Wurzelwachstum höherer Pflanzen unter dem Einfluß von W., das verschieden lange Zeit über Metall gestanden hat, ferner, wie sich die entsprechenden Pflanzen unter dem direkten Einfluß der Metalle verhalten; auch wird der Einfluß dieser Metalle auf verschiedene Bakterienarten studiert. Bei den Bakterien ließ sich erkennen, daß bei Beschickung der Nährböden

mit Zink-, bezw. Kupferdraht das Bakterienwachstum eine Hemmung erfuhr, unter steriler Hofb. in der Richtung des verwendeten Drahtes; in fl. Nährmedien wurde durch Einbringen von Metalldraht eine baktericide Wrkg. nicht festgestellt. Im Gegensatz hierzu läßt sich bei den höheren Pflanzen eine eindeutige Wrkg. der Metalle nicht feststellen; die Metalle wirken bei den verschiedenen Pflanzen verschieden, bald hemmend, bald fördernd. Nur die Wurzelb. wird schädlich beeinflußt. Für therapeutische Verwendung scheinen die besprochenen „Metallwasser" nicht geeignet. (Zentralblatt f. Physiol **34**. 145—59.) Volhard.

Eugen Petry, *Zur Kenntnis der Bedingungen der biologischen Wirkung der Röntgenstrahlen.* I. Mitteilung. Durch Unterss. von Körnicke u. von Schwarz ist festgestellt, daß ruhende Samen im Gegensatze zu keimenden gegen Röntgenstrahlen unempfindlich sind. Vf. will nun untersuchen, welche der bei der Keimung sich abspielenden Teilvorgänge für die Empfindlichkeit verantwortlich gemacht werden können. Wurden in keimenden Weizensamen durch Kälte oder Cyanvergiftung die Atmung und die Stoffwechseltätigkeit unterdrückt, so blieb die Röntgenempfindlichkeit unverändert, ebenso bei Fehlen von O_2-Zufuhr. Sie muß also durch bei der Keimung auftretende konstitutionelle Änderungen bedingt sein. (Biochem. Ztschr. **119**. 23—44. 16/7. [8/4.] Graz, Landeskrankenhaus.) Spiegel.

Th Weevers, *Die Wirkung von Licht und Schwerkraft auf Pellia epiphylla.* Unters. über die Wrkg. verschiedener Lichtmengen und -intensitäten auf die genannte Pflanze. — Vf. führt das Wachstum der Zellwand infolge der Lichtwrkg. auf Grund neuerer Literaturangaben auf kolloidchemische Vorgänge zurück. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **30**. 46—55. 5/8. [30/4.].) Groszfeld.

W. Lange, *Über die Züchtung des Kryptococcus farciminosus (Rivolta).* Auf den gewöhnlichen Nährböden ist im allgemeinen ein Wachstum von Kryptokokken nicht zu erzielen. Die günstigen Ergebnisse, die Tokishige mit der Kartoffelkultur erzielte, konnten in keinem Falle bestätigt werden. Am geeignetsten erwies sich ein näher beschriebener Eiernährboden unter Zusatz von 2% Traubenzucker und 1% Glycerin. Die einzelnen Kryptokokkenstämme zeigen in kultureller Beziehung erhebliche Differenzen. Gegenüber Antiformin besitzen sie infolge ihrer starken Membran eine erhebliche Widerstandsfähigkeit, selbst hochkonz. Lsgg. (50%) scheinen sie erst nach mehrtägigem Einw. sichtlich zu schädigen. Zur Reinzüchtung der Kryptokokken aus bakteriell verunreinigtem Material bewährte sich das Antiformin in einer 10-, bezw. 7%-ig. wss. Lsg. bei 12-stündiger Einwirkungsdauer. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 369—70. 23/7. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) Borinski.

Carl Neuberg, *Über den Zusammenhang der Gärungserscheinungen in der Natur.* Vf. berichtet in Form eines Sammelreferates über einige Hauptergebnisse, die er in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern beim Studium des Zuckerabbaues erhalten hat. (Wchschr. f. Brauerei **38**. 131—32. 25/6. 139—40. 2/7. Berlin-Dahlem.) Rammstedt.

R. Bruynoghe und **E. Leynen**, *Bakteriologische Untersuchungen, ausgeführt aus Anlaß einer Schweineseuche.* Gefunden wurden der Bacillus des Rotlaufes, des Paratyphus, ein unbekannter pathogener Parasit und ubiquitäre, wie Staphylokokken, Colibacillen. Vaccinationsverss. mit der bei dem befallenen Tier gefundenen neuen Bakterienart u. dem besonderen Paratyphusbacillus hatten bei einer Seuche prompten Erfolg. (Ann. Inst. Pasteur **35**. 261—76. April. Louvain. Univ.) Schmidt.

W. H. Barnes, *Die Aktivität der Staphylokokken in der Milch.* Unter 180 untersuchten Staphylokokkenstämmen waren fünf Gruppen zu unterscheiden, von denen eine weder Gerinnung der Milch, noch eine Änderung der p_H-Zahl verursachte, eine zweite die Milch unter geringer Abnahme der p_H ausfällte und eine

dritte ohne Gerinnung eine Abnahme der p_H bedingte; die vierte Gruppe koagulierte die Milch bei maximaler Abnahme, und die fünfte baute die gebildeten Koagula bei Zunahme der p_H-Zahl ab. Die Mehrzahl der untersuchten Stämme gehörte zur Gruppe III u. IV. Die Tatsache, daß auch nach Ausschaltung der Bakterientätigkeit und ohne Säurebildung, und zwar durch Zusatz der sterilisierten Molke der durch Staphylokokken zur Gerinnung gebrachten Milch, Koagulation eintreten kann, spricht für die Anwesenheit eines spezifischen Gerinnungsenzyms. (Journ. of infect. dis. **28**. 259—64. Berkeley, Univ. of California.) Schnabel.**

D. Jordan Lloyd, A. B. Clark und **E. D. Mc Crea**, *Über Fadenziehen (und Säure) im Brote, nebst einer Methode zur Bestimmung der hitzebeständigen Sporen im Mehle.* Auf der Hülle der Getreidekörner, in Mehl und Brot finden sich stets Bakterien der Mesentericusgruppe, von denen sechs aus Körnern u. Mehl isolierte Typen beschrieben werden. Fünf davon wurden auch aus fadenziehendem und saurem Brot gewonnen, führen aber diese Eigenschaften nur unter besonderen Bedingungen herbei, von denen der Gehalt des Brotes daran, Temp., Rk. und Zus. des Mehles in Betracht kommen. (Journ. of Hyg. **19**. 380—93. Cambridge, Biochem. Lab.; Ber. ges. Physiol. **8**. 220—21. Ref. Brahm.) Spiegel.

4. Tierphysiologie.

Philip B. Hawk, Clarence A. Smith und **Olaf Bergeim**, *Der Vitamingehalt von Honig und Honigwaben.* Durch Verss. an weißen Ratten wurde festgestellt, daß gereinigter Honig nur minimale Mengen der wachstumsfördernden accessorischen Stoffe, fettl. A u. wasserl. B, enthält. Honigwabe enthält fettl. Vitamin in mäßigen Mengen. Honig schützt Meerschweinchen nicht gegen die Entw. von Skorbut. Zusatz von Honig zu Brot verzögert die Verdauung im menschlichen Magen nicht nachweisbar. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 339—48. 1/4. 1921. [10/11. 1920.] Philadelphia, Jefferson Medic. College.) Aron.

G. Mouriquand und **P. Michel**, *Vorübergehende und recidivierende skorbutische Zustände.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 43; C. **1921**. I. 545.) Während der durch Verabreichung einer skorbuterzeugenden Kost bei Meerschweinchen entstehende experimentelle Skorbut fast immer zum Tode führt, gelingt es, durch Zulage von 5—10 ccm $1^1/_2$ Stdn. bei 120° sterilisierten Citronensaftes zu einer aus Heu und Hafer bestehenden Nahrung eine milde Skorbutform zu erzeugen, die schubweise auftritt. Einen ähnlichen Skorbutschub haben Vff. bei täglicher Verabreichung von 1 mg Schilddrüsenextrakt zur n. Nahrung beobachtet. Diese Erscheinungen bei einer teilweise mangelhaften Ernährung entsprechen dem klinischen Auftreten des Skorbuts bei Kindern u. Erwachsenen. (C. r. soc. de biologie **84**. 734—35. 23/4. [18/4.*] Lyon, Lab. f. Pathol. u. allg. Therap.) Aron.

G. Mouriquand und **P. Michel**, *Experimenteller Skorbut und Inanition.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 734; vorst. Ref.) Skorbut u. Inanition sind zwei völlig verschiedene Dinge. Bei Meerschweinchen läßt sich ein experimenteller Skorbut hervorrufen, ohne daß die Tiere im Gewicht abnehmen, umgekehrt gibt es Inanition bis zum Tode, ohne daß man nachher Skorbutsymptome findet. Ebenso sieht man bei Kindern frische Skorbutfälle u. präskorbutische Symptome bei einer vom calorischen Standpunkt ausreichenden, ja manchmal sogar überreichlichen Nahrung, die nur einen völligen oder relativen Mangel an frischen u. lebendigen Nahrungsmitteln aufweist. (C. r. soc. de biologie **84**. 735—37. 23/4. [18/4.*] Lyon, Lab. f. Pathol. u. allg. Therap.) Aron.

Emil Abderhalden, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung.* V. Mitt. (IV. Mitt. vgl. Pflügers Arch. d. Physiol. **187**. 80; C. **1921**. III. 120.) In einer großen Reihe von Verss. wurde festgestellt, welche Mengen von Hefe ausreichen, um Tauben, die ausschließlich mit geschliffenem

Reis ernährt wurden, am Leben zu erhalten. Die Zufuhr von 0,05 g Trockenhefe pro Tag erwies sich als unzureichend, bei 0,1 g blieben die Tiere lange Zeit wenigstens anscheinend gesund, das Körpergewicht blieb leidlich konstant, bei 0,2 g zeigte sich ein Ansteigen des Gewichtes, u. 0,5 g Trockenhefe erwies sich in allen Fällen als zureichend, um verlorenes Körpergewicht wenigstens zum großen Teil wieder einzuholen. Sobald im Anschluß an Zufuhr von Trockenhefe das Körpergewicht anstieg, besserte sich auch die Körpertemp. Von den noch unbekannten Nahrungsstoffen (Nutraminen) sind bestimmte Mengen notwendig, um den Stoffwechsel nach allen Richtungen aufrecht zu erhalten. (Pflügers Arch. d. Physiol. 188. 60—66. 28/4. 1921. [1/12. 1920.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) Aron.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds und **H. T. Parsons**, *Ergänzungswerte des Eiweißes in Nahrungsmitteln. I. Die Nährwerteigenschaften tierischer Gewebe.* Niere, Leber u. Muskulatur vom Rinde an Ratten in einer Nahrung verfüttert, in der keine anderen N-haltigen Nahrungsmittel, aber alle außer dem Eiweiß notwendigen Faktoren enthalten sind, haben als Eiweiß für den Körperaufbau nur etwa den gleichen biologischen Wert wie die Eiweißkörper des Weizenkornes. In Gemischen, die 35—70% Eiweiß enthalten, zeigen sie keine Schädigungen. Alle drei Gewebsarten sind arm an Ca u. NaCl; diese Salze müssen zugesetzt werden. Carnivor lebende Menschen u. Tiere decken ihren NaCl-Bedarf, indem sie das Blut, den Ca-Bedarf, indem sie Knochen mit verzehren. Leber u. Niere enthalten reichlich fettl. Faktor A u. wasserl. Faktor B, frisch u. roh auch wasserl. (antiskorbutischen) Faktor C. Muskelgewebe ist arm an diesen Stoffen, enthält aber auch gewisse Mengen davon. Das Eiweiß der Nieren scheint etwas höheren biologischen Wert zu besitzen als das der anderen bisher untersuchten tierischen Gewebe. (Journ. Biol. Chem. 47. 111—37. Juni. [21/3.] Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Aron.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds und **H. T. Parsons**, *Ergänzungswerte des Eiweißes in Nahrungsmitteln. II. Ergänzungsnährwertverhältnisse zwischen tierischen Geweben, Körnerfrüchten und Leguminosensamen.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 111; vorst. Ref.) Obwohl die Eiweißkörper von Niere, Leber u. Muskel als alleinige Eiweißquelle nur die gleiche biologische Wertigkeit wie die Körnerfrüchte besitzen, haben sie einen besonderen Wert als Ergänzungseiweißkörper der Körnerfrüchte, wenn $^2/_3$ der Eiweißration durch Körnerfrüchte und $^1/_3$ durch tierisches Gewebseiweiß gedeckt werden. Am besten ist die Kombination Weizen plus Gewebseiweiß; Niere, Leber u. Muskulatur sind hier gleich wirksam. Etwas weniger gut als die Kombination mit Weizen ist die mit Gerste oder Roggen, ganz ausgesprochen geringer wertig die mit Mais. Auch Erbsen-, Bohnen- u. Sojabohneneiweiß wird durch die Kombination mit tierischem Gewebseiweiß in seiner Wertigkeit gesteigert, aber diese Kombinationen sind erheblich geringer wertig als die der tierischen Gewebe mit den Getreidekörnern. Jedenfalls haben Leber-, Nieren- u. Muskeleiweiß in Verbindung mit Körnereiweiß gefüttert, für die Umwandlung in Körpereiweiß eine höhere biologische Wertigkeit als allein. Weder die Muskeln, noch die Drüsen sind aber imstande, die Mineralstoffdefekte der Körnerfrüchte oder Leguminosensamen auszugleichen. Die drüsigen Organe sind gute Lieferanten des fettlöslichen Faktors A. (Journ. Biol. Chem. 47. 139—73. Juni. [21/3.] Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Aron.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds und **H. T. Parsons**, *Ergänzungswerte des Eiweißes in Nahrungsmitteln. III. Ergänzungsnährwertverhältnisse zwischen den Eiweißkörpern der Körnerfrüchte und der Kartoffel.* (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 139; vorst. Ref.) Um den Wert der einzelnen Eiweißkörper und der Kombinationen von Eiweißkörpern zu beurteilen, ziehen Vff. nicht allein die Wachstumsgeschwindigkeit in Betracht, sondern bemühen sich auch aus dem Aussehen und Verh. der Tiere feinere Anhaltspunkte für die Qualität der Nahrungsmittel zu ge-

winnen. Als Indices benutzen sie noch die Fruchtbarkeit, die Zahl der groß gezogenen Jungen, Lebensdauer, Erhaltung des jugendlichen Aussehens der Tiere und die Widerstandsfähigkeit ihres Nervensystems (Schreckhaftigkeit). Auf dieser Grundlage wurde Aufschluß über den Ergänzungswert der N-Verbb. der Kartoffeln zu erhalten versucht. Diese sind bis zu einem gewissen Grad fähig, den biologischen Wert der Eiweißkörper der Körnerfrüchte und Leguminosensamen zu erhöhen, aber nicht so gut wie Leber, Niere, Muskulatur oder Milch es vermögen. Unterschiede in dem Ergänzungswert gegenüber den einzelnen Körnerfrüchten, wie sie bei den tierischen Geweben beobachtet wurden, konnten beim Kartoffeleiweiß nicht festgestellt werden. (Journ. Biol. Chem. **47**. 175—206. [21/3.] Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Aron.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds und H. T. Parsons, *Ergänzungswerte des Eiweißes in Nahrungsmitteln. IV. Die Ergänzungsmöglichkeiten von Getreidekorn durch Getreidekorn, Leguminosensamen durch Leguminosensamen und Getreidekorn durch Leguminosensamen im Hinblick auf die Verbesserung der Qualität ihrer Eiweißkörper.* (III. vgl. Journ. Biol. Chem. **47**. 175; vorst. Ref.) Die Eiweißkörper der Leguminosen sind biologisch ziemlich minderwertig, auch Mischungen verschiedener Leguminosen (Bohnen u. Erbsen usw.) sind als N-Quelle nicht nennenswert besser als jede einzelne Leguminosenart allein verfüttert. Zwei Getreidearten, zusammen verfüttert, sind für Ratten als Eiweißquelle nicht mehr wert als die gleiche Menge Eiweiß in Form einer einzelnen Getreideart. Dagegen wurde in einigen Fällen festgestellt, daß die Qualität der Eiweißkörper entschieden verbessert wird, wenn eine Getreidekornart mit einem Leguminosensamen gemischt wurde. — Der Gebrauch von Getreide und Leguminosen zur menschlichen Ernährung darf nicht übertrieben werden. Es kommt nicht darauf an, noch größere Ernten zu erzeugen, sondern es ist im Hinblick auf die neueren Forschungsergebnisse wichtiger, die Produktion an Milch- und Meiereiprodd. zu steigern, weil diese von höherer biologischer Wichtigkeit sind als die Getreidekörner und Leguminosensamen. (Journ. Biol. Chem. **47**. 207—34. Juni. [21/3.] Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Aron.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds und H. T. Parsons, *Ergänzungswerte des Eiweißes in Nahrungsmitteln. V. Ergänzungsverhältnisse zwischen den Eiweißkörpern der Milch und denen der Getreidekörner oder denen der Milch und denen der Leguminosensamen.* (IV. vgl. Journ. Biol. Chem. **47**. 207; vorst. Ref.) Auf Grund der Verss., in welchen Ratten mit einer 9% Eiweiß verschiedenster Herkunft enthaltenden Nahrung gefüttert wurden, und Wachstum, Fruchtbarkeit, Fähigkeit, Junge aufzuziehen, und Lebensdauer der Tiere registriert wurde, wird folgende Reihe für die biologische Wertigkeit der Eiweißkörper aufgestellt; es beginnen die höchstwertigen, und am Schlusse stehen die minderwertigsten:

Rindsniere	Weizen	Milch Rindsleber	Rindsmuskel Gerste Roggen	Mais Hafer	Sojabohnen Weiße Bohnen Erbsen

Zur Ergänzung der Defekte der Eiweißkörper der Getreidesamen, Leguminosen und Kartoffeln sind die tierischen Gewebseiweißkörper besser geeignet als die Eiweißkörper der Milch. Milch ist dagegen als Ergänzungsnahrungsmittel wertvoll im Hinblick auf den Gehalt an Ca und fettl. Faktor A. Muskelgewebe ergänzt Getreidekörner usw. nur in bezug auf den Eiweißfaktor. Die pflanzlichen Gewebe, wie Samen, Wurzeln etc. weisen aber außerdem noch andere, für die Gesundheit vielleicht noch bedeutungsvollere Defekte auf. (Journ. Biol. Chem. **47**. 235—47. Juni. [21/3.] Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Aron.

Katharine Blunt und Marie Dye, *Grundstoffwechsel normaler Frauen.* Während

der Menstruation ist der Grundumsatz nicht wesentlich verändert. Die täglichen Schwankungen im Grundumsatz schwanken bei der gleichen Versuchsperson von 7,4—28,8%; deshalb müssen alle Stoffwechselbeobachtungen mehrere Tage fortgesetzt werden. Der Grundumsatz der 17 Versuchspersonen war etwas geringer als nach den Standardzahlen von Benedict und Dubois zu erwarten. Zwischen der Pulszahl und der Höhe des Grundumsatzes bestand fast nie eine feste Beziehung. (Journ. Biol. Chem. 47. 69—87. Juni. [9/4.] Chicago, Univ.) Aron.

O. Wellmann, *Über den Stoff- und Energieumsatz junger Ferkel auf Grund von Fütterungsversuchen, verbunden mit der Zerlegung ganzer Ferkelkörper.* Der aus den Stoffwechselverss. berechnete N-Gehalt der Versuchstiere stimmte ganz gut mit den Werten überein, die bei der nach Beendigung der Verss. vorgenommenen Analyse der Tierkörper ermittelt wurden; der Fehler lag immer in der Richtung, daß die berechnete N-Retention etwas größer war als die analytisch gefundene. Die zugeführten Energiewerte wurden zu 50—76% in Fett und Fleisch übergeführt. Der Ausnutzungskoeffizient für die Produktion war am ungünstigsten bei einem kohlenhydratreich genährten Tier. Große W.-Aufnahme steigert den Energieverbrauch in auffallender Weise. Der Energiebedarf zur Bestreitung der Ernährungsarbeit beanspruchte 5—12% der Energieeinnahmen. Die Produktion von 1 g organischer Substanz benötigte ungefähr gleiche Mengen Energie, im Durchschnitt 11,5 Calorien. Zur Produktion von 1 g Fett war eine 2,1 Cal. entsprechende Assimilationsarbeit notwendig, zur Produktion von 1 g Eiweiß ein Energieaufwand von 6,0 Cal. Die zum Ansatz von Fleisch und Fett notwendige Assimilationsarbeit wird aus N-freien Substanzen hergestellt. Wenn Tiere Fleisch ansetzen sollen, muß ihnen außer dem zur Bestreitung des Lebens notwendigen nur noch so viel Eiweiß verabreicht werden, wie dem zu produzierenden Fleisch entspricht, vorausgesetzt, daß die Nahrung genügende Mengen N-freier Nährstoffe enthält, da die zur Fleischproduktion notwendige Arbeit den Eiweißzerfall nicht steigert. (Biochem. Ztschr. 117. 119—39. 10/6. [18/2.] Budapest, Tierärztl. Hochsch.) Aron.

Julius Bauer, *Kalkstoffwechsel und innere Sekretion.* Zusammenfassender Vortrag über die Bedeutung u. Funktion des Ca im Organismus. (Wien. klin. Wchschr. 34. 314—15. 30/6.) Borinski.

Edward H. Mason, *Eine Bemerkung über die Absorption von Calciumsalzen beim Menschen.* Nach Verabreichung von 5 g Ca-Lactat auf nüchternen Magen wurde der Kalkgehalt des Plasmas nur wenig erhöht gefunden; etwas größer war die Erhöhung nach 5 g $CaCl_2$, das also besser resorbiert zu werden scheint. (Journ. Biol. Chem. 47. 3—4. Juni. [7/4.] Montreal [Canada].) Aron.

K. Blühdorn, *Untersuchungen des Kalk- und Phosphorsäurestoffwechsels bei Verabfolgung großer Gaben von Kalk und Natriumphosphat.* Die großen Kalkgaben riefen keine Schädigungen hervor. Ein Teil des als Chlorid oder Lactat eingeführten Ca wird wahrscheinlich dauernd retiniert, der weitaus größte Teil im Kot ausgeschieden. Der P_2O_5-Stoffwechsel lief im allgemeinen dem Ca-Stoffwechsel parallel, Zufuhr von Na_2HPO_4 verbesserte die Ca-Bilanz. Es scheint, daß bei Zufuhr von $CaCl_2$ dieses zunächst als solches retiniert werden kann. (Ztschr. f. Kinderheilk. 29. 43—55. Göttingen, Univ.-Kinderklinik; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 270. Ref. Aron.) Spiegel.

Hans Murschhauser, *Welche Zuckerart wird vom Säugling im Harne ausgeschieden, wenn die für ihn festgestellte Assimilationsgrenze für Rohrzucker in der Nahrung überschritten wird? Eine Methode und ein Berechnungsmodus zur quantativen Bestimmung mehrerer Zuckerarten nebeneinander im Harn.* Wenn $>$ 8—10 g Rohrzucker pro kg Körpergewicht in einer Gabe an Säuglinge verabreicht werden, zeigt der Harn reduzierende Eigenschaften. Pentosen waren nicht vorhanden. Osazon wurde ohne vorherige Hydrolyse gebildet, Drehung 0 oder sehr gering nach

links, Lävulose durch Seliwanoffsche Rk. nachweisbar. Gleichzeitige Bestst. des Drehungs- und Reduktionsvermögens vor und nach Inversion mit HCl zeigten, daß *Saccharose*, *Lävulose* und *Dextrose* vorhanden waren, Lävulose anscheinend im Übergewicht über Dextrose, vielleicht infolge Umwandlung der letzten in dem meist alkal. Harn oder im Blute. (Biochem. Ztschr. **119**. 328—38. 16/7. [22/4.] Düsseldorf, Akad. Kinderklinik.) Spiegel.

Adriano Valenti, *Pharmakotherapeutische Untersuchungen über ein neues jodiertes Fett: jodiertes Chaulmoogra.* Es werden Resorption und Ausscheidung von Jod bei Kaninchen, die jodiertes Chaulmoograöl erhalten hatten, verfolgt. (Giorn. di clin. med. **2**. 161—65. Parma, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **8**. 350. Ref. Renner.) Spiegel.

Pietro Rondoni, *Über die Herkunft des Melanins aus dem Pyrrol.* II. Mitteilung. *Die Einwirkung von Organextrakten auf Pyrrol. Das Tintenschwarz der Tintenfische.* (I. Mitt. vgl. Sperimentale **74**. 155; C. **1921**. I. 956.) Der wss. Extrakt des völlig von seinem Sekret befreiten Tintenbeutels der Cephalopoden gibt mit Pyrrol (0,1 ccm in 30 ccm W.; davon 1 ccm + 1 ccm des bei 37° hergestellten wss. Extraktes bei 37° aufeinander wirkend) ausgesprochene Schwärzung, die bei 10 Minuten lang gekochtem Extrakt schwächer ausfällt, dagegen durch Ferrosulfat (0,1 ccm der 10%ig. Lsg.) verstärkt wird (Sauerstoffüberträger?). Tyrosin und pyrrol-α-carbonsaures Na zeigen stärkeren bezw. weniger deutlichen Ausfall. Das Gewebe übt also oxydierende und kondensierende Wrkg. aus. Gleiche Rk., wenn auch sehr viel schwächer, mit Extrakt von Froschhaut. Diese Einww. sind auf melanogene Organe beschränkt (Kontrollen mit Kaninchenleber u. a.). Der Vorgang beruht auf kolloidalen Vorgängen in saurem Medium (Pyrrol + Gelatine bei Ggw. von Säure gibt diffuse Schwärzung; Dennstedts salzsaures Tripyrrol), vielleicht ist eine Pyrroloxydase wirksam. — Das Tintensekret des Cephalopoden zeigt im Ultramikroskop lebhafte Brownsche Bewegung, gleichartig bei Verd. mit W. oder 3—4%ig. NaCl, verlangsamt durch 9%ig. NaCl, aufgehoben durch gesättigte $MgSO_4$-Lsg., konz. Säuren und Alkalien (z. B. 10%ig. NaOH); statt der feinen Körnchen dann gröbere, festere MM. Das Sekret scheint ein Suspensoid feinster, gleichgroßer Körnchen zu sein, das durch ein Schutzkolloid vor den Elektrolyten des Meerwassers geschützt ist. Das Tintensekret ist auch in verd. Zustande von schleimiger Konsistenz. Aus gleichem Verh. des Tintensekretes und des künstlichen Pyrrolschwarzes von Angeli (Aussehen; kolloidale Eigenschaften; gleiches Verh. bei subcutanen Injektionen an Kaninchen, nämlich Schwärzung des Urins mit $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4, brauner Ring bei Schichtung mit HNO_3; histologisch verfolgbares, gleichmäßig langsames Abblassen der schwarzen Injektionsstellen — wenn auch stets deutlicher beim Tintensekret) schließt Vf., daß im Melanin der Tintenfische sicherlich der Pyrrolring vorgebildet ist. (Sperimentale **75**. 33—44. Sassari, Univ.) P. Wolff.**

J. Georg Schaefer, *Beiträge zur Physiologie des Farbenwechsels der Fische. I. Untersuchungen an Pleuronectiden.* Bei der elektrischen Reizung der Fischhaut erfolgt teils eine reflektorische Chromatophorenkontraktion auf dem Wege der Nervenleitung, teils eine direkte Chromatophorenbeeinflussung, bei welcher sich die Chromatophoren ohne Vermittlung des Nervensystems kontrahieren. Das pigmentomotorische Zentrum liegt im Nachhirn; Zerstörung der Medulla oblongata hat eine sofortige, maximale Expansion der Chromatophoren zur Folge. Sympathicuszerstörung wirkt ebenso, weil die den Tonus vermittelnde Bahn unterbrochen wird. Chemische Substanzen, die von spezifischer Wrkg. auf den Symphaticus sind, haben einen eminenten Einfluß auf die Färbung. Nicotin, das die sympatischen Ganglien lähmt, bewirken Expansion, Adrenalin, das das sympathische Nervensystem erregt, bewirkt Kontraktion der Chromatophoren. Morphin, Veratrin und

Atropin wirken zentral zuerst reizend, dann aber lähmend auf das Chromatophorenzentrum und bewirken daher Verdunklung, ebenso Curare infolge völliger Lähmung der pigmentomotorischen Nervenendigungen. Strychnin vergrößert die hemmenden Einflüsse des Rückenmarks auf die Chromatophorenexpansion, Phenol bewirkt durch eine zentrale Erregung Chromatophorenkontraktion. (Pflügers Arch. d. Physiol. **188**. 25—48. 28/4. 1921. [29/11. 1920.] Büsum [Nordsee], Zool. Stat.) Aron.

Franz Wachter, *Der Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Magensekretion.* Es scheint eine Beeinflussung im Sinne der Aciditätsverminderung, aber auch einer Beseitigung von Anacidität möglich. (Strahlentherapie **12**. 556—59. Frankfurt a. M., Hosp. z. heiligen Geist; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Phys. **8**. 278. Ref. Lüdin.) Sp.

Karl Stejskal, *Über intravenöse Therapie und die Wirkung intravenös verabreichter hypertonischer Lösungen.* In Ergänzung der früheren Mitteilungen (vgl. Wien. klin. Wchschr. **34**. 200; C. **1921**. III. 365) wird ausgeführt, daß die Beeinflussung der Drüsensekretionen nicht eine spezifische Wrkg. der Rohrzuckerlsgg., sondern eine allgemeine Wrkg. hypertonischer Lsgg. überhaupt darstellt. Es haben sich 30%ig. *Harnstofflsgg.* (20 ccm) in weit höherem Maße als Zuckerlsgg. zur Herabsetzung von Hypersekretionszuständen des Magens in 3 Fällen als wirksam erwiesen. Zur Erzielung der durch erhöhte Resorption bedingten Einw. von hypertonischen Lsgg. auf entzündliche Prozesse hat sich die 50%ig. *Dextroselsg.* den anderen hypertonischen Lsgg. überlegen gezeigt. Ebenso bewährten sich Dextroselsgg. in der Wrkg. auf endokrine Drüsen (Hyperthyreoidismus, Basedow). Eine Verstärkung der medikamentösen Wrkg., insbesondere bei Salvarsan, wurde in gleicher Weise durch 30%ig. Harnstofflsgg. wie durch Zuckerlsgg. erzielt. (Wien. klin. Wchschr. **34**. 343—44. 14/7. Wien, Spital d. Barmh. Brüder.) Borinski.

Richard Kolm und **Ernst P. Pick**, *Über die Bedeutung des Calciums für die Erregbarkeit der sympathischen Herznervenendigungen.* (Vgl. Pflügers Arch. d. Physiol. **184**. 79; C. **1921**. I. 424.) Mangel an freien Ca-Ionen der Nährlsg. setzt die Anspruchsfähigkeit des sympathischen Herznervensystems herab und steigert die des vagalen. *Adrenalin* erzeugt an solchen Herzen einen diastolischen, mit Atropin aufhebbaren Stillstand. Nach Vorbehandlung des Herzens mit $CaCl_2$ ruft Adrenalin eine mächtige Ventrikelkontraktur hervor, während die Vorhöfe kräftig weiter schlagen. An der isoliert schlagenden Kammer ist Adrenalin nicht imstande, trotz Kalkvorbehandlung eine Kontraktur auszulösen. *Ergotamin* ist imstande, die Adrenalin-Ca Kontraktur zu hemmen, dagegen nicht die Ca-K-Kontraktur. (Pflügers Arch. d. Physiol. **189**. 137—43. 5/7. [16/3.] Wien, Pharmakol. Univ.-Inst.) Aron.

K. Spiro, *Über Calcium-Kaliumwirkung.* Die Löslichkeit von Aminosäuren (Glykokoll, Leucin) wird durch $CaCl_2$ erhöht, durch KCl wenig verändert oder erniedrigt, dem entsprechend wirken die Salze auch entgegengesetzt auf die Adsorption jener an Tierkohle. Der Grund kann in Beeinflussung des Dispersitätsgrades oder in B. von Komplexen liegen. Es ergab sich, daß $CaCl_2$ auf Glykokolllsgg. beträchtlich säuernd wirkt, KCl nur schwach und eher entgegengesetzt. — Am isolierten Froschherzen wird Vergiftung mit Acetat, Nitrat, Chlorid u. Chlorat von K durch Ca leicht aufgehoben, solche mit Bromid, Jodid und Rhodanid nicht. Ca-Vergiftung kann durch K nicht aufgehoben werden (Bindung von Ca-Ionen, nicht aber oder viel weniger von K-Ionen durch Gewebseiweiß?). — Der Antagonismus von K und Ca war auch am isolierten Meerschweinchenuterus deutlich; nach Lähmung dieses Objektes durch Narkotin bewirkt Ca erneute Bewegungen. Am Froschherzen wird außer der Wkg. der Digitalis auch die von Diuretin, Pituitrin und Adrenalin durch die Salzionen stark beeinflußt. Bei Ca-Mangel wirkt Adrenalin gar nicht, bei K-Mangel stark ino- und chronotrop. Die Ca- und K-Wrkg. selbst ist wiederum stark abhängig von der Reaktion der Nährfl.: ist sie sauer, so wirkt K positiv u. Ca negativ inotrop, genau umgekehrt wie bei alkal. Rk. (Schweiz.

med. Wchschr. **51**. 457—60; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **8**. 340. Ref. Heubner.) Spiegel.

Philipp Oskar Süßmann, *Studien über die Resorption von Blei und Quecksilber, bezw. deren Salzen durch die unverletzte Haut des Warmblüters.* Mit Bleisalben angestellte Einreibungsverss. an Katzen und Menschen haben ergeben, daß bei beiden die während der Versuchszeit im Tagesdurchschnitt durch 1 qdm Haut eintretende Bleimenge oder die *„mittlere Permeabilitätsgröße“* für Pb 0,1—0,2 mg beträgt. Die praktische Möglichkeit einer Bleivergiftung des Menschen durch die Haut ist abzulehnen. Die mittlere Permeabilitätsgröße für Hg, welches Katzen in Form von grauer Salbe eingerieben wurde, wurde gleich hoch gefunden. Durch Vergrößerung der behandelten Hautfläche gelang es, den Tieren auf dem Hautwege solche Hg-Mengen einzuverleiben, daß sie schwer erkrankten. Durch Übertragung der an den Katzen gewonnenen Ergebnisse auf den Menschen läßt sich berechnen, daß bei der Schmierkur täglich etwa 1 mg Hg durch die Haut aufgenommen wird, was ungefähr $^1/_3$ der Gesamtquecksilberresorption gleichkommt. (Arch. f. Hyg. **90**. 175—238. 1/7. Würzburg, Hyg. Inst. d. Univ.) Borinski.

H. J. Corper und **O. B. Rensch**, *Die Wirkung von Senfgas (Dichloräthylsulfid) auf experimentelle Tuberkulose.* Aufschwemmungen virulenter menschlicher Tuberkelbacillen wurden durch Einw. von 0,1% Dichloräthylsulfid (zu 25% in Glycerin gel.) in mindestens $^1/_2$ Stde., von 0,01% in 2 Stdn. abgetötet, solche von avirulenten (humanen oder bovinen) Bacillen erst in längerer Zeit. Subcutane Einspritzung des Giftes konnte bei mit virulenten menschlichen Bacillen geimpften Meerschweinchen die Entstehung tuberkulöser Prozesse nicht wesentlich beeinflussen. (Journ. of infect. dis. **28**. 286—93. Denver, Nat. Jewish Hosp. f. consumpt.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **8**. 351—52. Ref. Flury.) Spiegel.

Hugel, *Zur Behandlung der Eklampsie mit hochprozentiger Zuckerlösung.* Empfehlung des Verf. (Münch. med. Wchschr. **68**. 916—17. 22/7. Landau.) Bo.

J. Georg Schaefer, *Untersuchungen an Medusen. I. Teil.* Der Rhythmus der Medusen (Chrysaora, Rhizostoma, Cyanaea) folgt bei Erwärmung dem van't Hoffschen Gesetz; der Temp.-Koeffizient Q_{10} variiert zwischen 1,8 und 3,2. Wie beim Kaltblüternerven gibt es auch bei Medusen eine „Wärmegewöhnung“; einmal wärmegelähmt gewesene Quallen erfordern eine um 1—2,5° höhere Temp. zur Wärmelähmung als das erste Mal. — *Atropin* setzt die Frequenz des Rhythmus der Pulsationen herab, *Nicotin* wirkt stark lähmend, *Adrenalin* ist ohne Einfluß, *Strychnin* steigert die Rhythmusfrequenz, *Curare* ist dagegen sogar in großen Dosen ohne Wrkg. Längere faradische Reizung steigert die Pulsationsfrequenz und kann sogar einen vollkommenen Tetanus erzeugen. (Pflügers Arch. d. Physiol. **188**. 49—59. 28/4. 1921. [23/12. 1920.] Büsum [Nordsee], Zool. Stat.) Aron.

Otto Tezner und **Max Turold**, *Pharmakologische und physiologische Studien am überlebenden menschlichen Magen.* Rhythmische Bewegungen des überlebenden Magens werden durch *Morphin* verstärkt, durch *Acetylcholin* in Erregung wie in Stärke der einzelnen Kontraktionswellen gesteigert. (*$BaCl_2$* ist außerdem kräftiges Erregungsmittel für die Ganglien des Auerbachschen Plexus.) *Atropin* verändert an sich die Spontanbewegungen wenig, hemmt aber die Kontraktionen nach Acetylcholin. *Adrenalin* hemmt die rhythmischen Bewegungen außer nach vagaler Erregung durch Acetylcholin. *Papaverin* lähmt jede automatische Tätigkeit. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **12**. 275—87. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.; Ber. ges. Physiol. **8**. 277. Ref. Scheunert.) Spiegel.

K. Spiro und **A. Stoll**, *Über die wirksamen Substanzen des Mutterkorns.* Das von Spiro aus Mutterkorn isolierte, gut krystallisierende *Ergotamin* geht bei Behandlung mit h. $CH_3(OH)$ in ein neues, weniger wirksames Alkaloid, *Ergotaminin*

über. Ergotamin ist ein den Sympathicus lähmendes Gift. Es lähmt elektiv die Endigungen der Sympathicusfasern, welche erregende Wrgg. ausüben, und erzeugt Kontraktionen der glatten Muskulatur, schwache Senkung des Blutdrucks und schon in stärksten Verdünnungen (1 : 10 bis 20 Millionen) starke Erregung des Uterus, dessen Tonus und namentlich Rhythmik stark angeregt werden. Ergotaminin wirkt ähnlich, aber mehr tonus- und weniger rhythmiksteigernd. Histamin kann für die typische Mutterkornwrkg. nicht herangezogen werden. Zwischen Ergotamin und Mutterkorn besteht dagegen eine weitgehende Ähnlichkeit. Klinische Verss. lassen eine gute therapeutische Verwendbarkeit des Ergotamins erwarten. (Verhandl. d. Schweiz. Naturforsch. Ges., Neuenburg. 1920. Sep. v. Vf.; Ber. ges. Physiol 8. 349. Ref. Joachimoglu.) Spiegel.

W. Seiffert, *Experimentelle Untersuchungen zur Proteinkörpertherapie.* Nachprüfung der Weichardtschen Angaben, betreffend die antikörpersteigernde Wrkg. intravenös injizierter Proteinkörper. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß ein Beweis für eine besondere allgemeine Aktivierung nicht erbracht ist. Es liegt nicht eine „allgemeine Protoplasmaaktivierung", sondern eine „unspezifische Cellulartherapie" vor. (Berl. klin. Wchschr. 58. 873—77. 1/8. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) Bo.

Hans Guggisberg, *Die Wehensubstanzen in der Placenta.* (*Erwiderung auf den Artikel: Organextrakte als Wehenmittel.*) Placentaextrakte, die durch Auspressen mit der Buchnerschen Presse gewonnen waren, besaßen ebenso wie Schilddrüsenextrakte stärkere wehenanregende Wrkgg. als Extrakte aus anderen Organen. Durch Kombination mit Pituitrin wird die spezifische Wrkg. um ein Vielfaches gesteigert. (Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 54. 277—79. Bern, Univ.-Frauenklinik.) Weil.**

Ernst Puppel, *Die therapeutische Verwertung der Placenta.* Von Merck durch fraktionierte Fällung der Extrakte mit A. und Aceton hergestellte Trockenpräparate blieben in der wehenanregenden Wrkg. hinter frischen Extrakten zurück. Durch Abbau mittels verd. Säuren gewonnene „Optone" hatten (intramuskulär injiziert) starke wehenfördernde Eigenschaften, waren aber ohne Einfluß auf die Milchsekretion. Bei Oligo- und Hypomenorrhöe hatten die Injektionen wiederholt Wiedereintritt der Menses im Gefolge. (Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 54. 280 bis 288; Ber. ges. Physiol 8. 351. Ref. Weil.) Spiegel.

Ed. Martin, *Placenta-Opton als Wehenmittel.* Eine vorläufige Mitteilung. In 6 Fällen von ausgebliebenen Wehen nach frühzeitigem Blasensprung stellten sich etwa 10 Minuten nach der Injektion von einer Ampulle Placenta-Opton wieder kräftige Kontraktionen des Uterus ein, die nach dem Abklingen wieder durch neue Injektionen angeregt werden konnten. (Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 54. 288—91.) Weil.**

G. Schiebel *Über Behandlung des Durchfalls der Fohlen und der Kälberruhr mit Mutterblut.* Der gewöhnlich am 8.—9. Tage nach der Geburt beim Fohlen auftretende Durchfall wurde ebenso wie die Kälberruhr durch Eingabe von 500 ccm Mutterblut geheilt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 387. 30/7. Herford.) Borinski.

Klothilde Meier und **W. Krönig**, *Blutgasanalysen.* IX. *Narkose und kolloidale Ladung* (VIII. vgl. Straub und Meier, Biochem. Zentralblatt 111. 67; C. 1921. I. 160). Die durch Titration der Blutkörperchen mit CO_2 gewonnenen CO_2-Bindungskurven lassen erkennen, daß Zusatz narkotischer Mittel zu der physiologischen NaCl-Lsg., in der die Körperchen suspendiert sind, die Entladung ihrer Plasmahautkolloide begünstigt. Diese erfolgt in reiner NaCl-Lsg. bei $p_H = 6{,}67$, mit Methylurethan in optimaler Konz. bis $p_H = 6{,}95$, mit Äthylurethan bis $p_H = 6{,}90$, mit A. bis $p_H = 6{,}85$. Diese Wrkg. erfolgt in denselben Konzz., die für Zustandekommen narkotischer Wrkg. erforderlich sind. (Biochem. Ztschr. 119. 1—15. 16/7. [5/4.] Halle a. S., Medizin. Poliklinik der Univ.) Spiegel.

Gerth, *Behandlung von Morbus maculosus mit Fulmargin.* Bericht über einen mit Erfolg behandelten Fall. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 351. 9/7. Preetz-Schellhorn.) Borinski.

Arthur Dietz jr., *Die Behandlung der Hundestaupe mit Trypanblau.* Das vom Vf. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 325; C. **1921**. III. 564) angewendete Trypanblau ist nach einem besonderen Sterilisationsverf. von der Firma Cassella u. Co., Frankfurt a. M. hergestellt worden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 362. 16/7.) Bo.

Fritz Hilpert, *Behandlung der multiplen Sklerose mit Thorium X und Silbersalvarsan.* Von 8 mit Thorium X behandelten Fällen wurden 3 günstig beeinflußt. Als Thoriumpräparat wurde *Doramad* (Herst.: Auer-Gesellschaft, Berlin) verwendet. Mit Ag-Salvarsan wurden bis auf 1 Fall Mißerfolge erzielt. (Münch. med. Wchschr. **68**. 914—15. 22/7. Erlangen, Med. Univ.-Klin.) Borinski.

P. van der Wielen, *Oleum Chenopodii.* Auf die große Bedeutung des äth. Chenopodiumöles zur *Bekämpfung des Grubenwurmes* wird hingewiesen. Da das Öl giftige Eigenschaften besitzt, ist die Maximaldosis auf 3 ccm festzusetzen. Die Eigenschaften der Handelsöle, Konstanten und Wirksamkeit, schwanken erheblich, ohne daß die Ursache dafür völlig geklärt ist. Während das Handelsöl meist aus den Samen gewonnen wird, wurde vom Vf. aus 100 kg frischem Kraut von Ch. ambrosioides var. suffructicosum (= ca. 16 kg trocken) gut 5 g trübes Öl fabrikmäßig dargestellt und im Vakuum (55 mm) bei 48° rektifiziert. Die Drehung des Destillates betrug +0,74°. Aus Atjeh stammender Samen hatte ein Öl geliefert, das im Vakuum destilliert, die Drehung von +1,05° zeigte, die höchste bisher beobachtete Rechtsdrehung. Anscheinend bewirkt längeres Erwärmen Verschiebung der Drehung nach links. Als Kennzeichen des Öles von genannter Pflanze kann wahrscheinlich angegeben werden, daß es rechtsdrehend oder inaktiv ist, während Öle anderer Herkunft deutlich links drehen. Durch Erwärmung des Öles tritt auch Erniedrigung der D. u. Verminderung der Löslichkeit in A. u. Eg. ein. Während Schimmel & Co. als wirksamen Bestandteil des Öles das „*Askaridol*" betrachteten, fanden M. C. Hall u. H. C. Hamilton (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **11**. 231—61; C. **1919**. III. 1023), daß die höher sd. Fraktion zwar gleich wirksam auf die Parasiten, aber viel stärker reizend auf den Magendarmkanal war als die niedrig sd. Vielleicht besitzt der Hauptbestandteil der letzteren, das *Cymen* (oder *Cymol*) wurmtreibende Eigenschaften, oder eine andere Fraktion. (Pharm. Weekblad **58**. 1080—90. 6/8.) Groszfeld.

P. G. Unna, *Die hornerweichenden und hornlösenden Mittel.* Vortrag über die Behandlung der kallösen Ekzeme. In erster Linie ist die Beseitigung der verdickten Hornhaut und die Bekämpfung der Neigung der Oberhaut zu übermäßiger Verhornung erforderlich. Diesem Zweck dienen die hornerweichenden Mittel (W., Alkalien und Sauerstoffmittel) und die hornlösenden Mittel (Alkalien, Salicylsäure und Pepsin + HCl). (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 822—24. 21/7.) Borinski.

Bernh. Fischer, *Über intravenöse Injektionen von Campheröl.* Die mechanischen Verhältnisse des Kreislaufes und die Gefahr der Fettembolie sind kein Gegengrund gegen die intravenöse Anwendung eines in Öl gel. Medikaments. Vf. hat die experimentell erzeugte Lungentuberkulose des Kaninchens durch chronische intravenöse Campherölinjektionen und Ölinjektionen mit Zusatz verschiedener Wachsarten und anderer Mittel zu beeinflussen versucht und hierbei wiederholt gute Ergebnisse erzielt. Er empfiehlt das Verf. für die direkte therapeutische Beeinflussung krankhafter Lungenprozesse. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 869—72. 1/8. Frankfurt a. M., Senckenberg. Pathol. Inst. d. Univ.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Otto Meyerhof, *Die Energieumwandlungen im Muskel. IV. Mitteilung: Über die Milchsäurebildung in der zerschnittenen Muskulatur.* (III. Mitt. Vgl. Pflügers Arch. d. Physiol. **185**. 11; C. **1921**. I. 692). Die Best. der Milchsäure in der Froschmuskulatur erfolgte ohne vorhergehende Extraktion durch Ä. oder Amylalkohol nur durch Auslaugung mit 96% A., Eindampfen zur Trockene, Verreiben und Waschen des Rückstandes mit gesättigter Na_2SO_4-Lsg. Diese Methode steht in nichts hinter der früher benutzten zurück, ist aber bei gewissen Zusätzen (Zucker) nicht anwendbar. Das von verschiedenen Autoren festgestellte Säuremaximum des zerschnittenen Muskels ist an erster Stelle durch die Selbsthemmung des Vorganges infolge zunehmender Säuerung hervorgerufen. Suspendiert man die Muskulatur in Phosphatlsg., ohne irgendwelche starreerzeugende Zusätze, unter H-Durchleitung, so wird bei mittlerer Temp. ausnahmslos die ganze Glykogenmenge in Milchsäure überführt, und es gibt kein bestimmtes Milchsäuremaximum. Das Phosphat kann infolge Unentbehrlichkeit des Phosphats durch keine andere Pufferlsg. ersetzt werden. Wird in den ersten Stdn. zu der in Phosphatlsg. suspendierten Muskulatur Glucose, Hexosephosphorsäure oder Glykogen hinzugesetzt, so steigt die Bildungsgeschwindigkeit der Milchsäure nicht im geringsten an. Setzt man Zucker aber hinzu, kurz ehe die ganzen transformierbaren Kohlenhydrate verbraucht sind, so wird eine erhöhte Ausbeute an Milchsäure erzielt (bis zu 0,6%), also zugesetzter Zucker in Milchsäure umgewandelt. Am meisten erhält man aus Glykogen und Glucose, weniger aus den anderen Hexosen; Hexosephosphorsäure nimmt keine bevorzugte Stellung ein. — Zwischen Oxydation und Milchsäureschwund besteht eine feste Kupplung, Steigerung der Atmung um 100% durch Arseniat hat eine ebensolche Steigerung des Milchsäureschwundes zur Folge. Während unter allen Umständen in der Anaerobiose eine völlige Äquivalenz zwischen Milchsäurebildung und Kohlenhydratschwund besteht und im intakten Muskel unter Berücksichtigung des O_2-Verbrauchs auch für den oxydativen Milchsäureschwund und die Kohlenhydratbildung, ist dies letztere im zerschnittenen Muskel nicht mehr vollständig der Fall. Bei der Resynthese scheint ein Teil der verschwundenen Milchsäure auf einer Zwischenstufe stehen zu bleiben. Zwischen Milchsäurebildung und O_2-Verbrauch besteht im zerschnittenen Muskel eine lockere Kupplung. Alle Stoffe, die die Atmung steigern, steigern gleichzeitig die Milchsäurebildung (Na-Arseniat u. Koffein). Alle Einflüsse und Substanzen (Na-Oxalat), welche die Milchsäurebildung herabsetzen, setzen auch die Atmung herab. Die atmungssteigernde Wrkg. des Na-Arseniats spricht zugunsten der Verwandtschaft von Gärung und Muskelatmung. Die Atmung wie die Milchsäurebildung werden durch Extrahieren der Muskulatur mit dest. W. zum Stillstand gebracht, durch Zufügen von Muskelkochsaft wieder in Gang gesetzt. Die Vorgänge im zerschnittenen Muskel stehen zwischen denen des ruhenden und erregten Muskels, die Atmungsgröße der zerschnittenen Muskeln entspricht annähernd der maximalen Oxydationsgeschwindigkeit des lebenden Muskels unter dem Einfluß gebildeter Milchsäure. Die Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit auf das 12-fache bei der Zerschneidung der Muskeln ist nichts anderes wie die annähernde maximale Atmungsgeschwindigkeit der intakten Muskeln in der Restitutionsperiode, d. h. in Ggw. von Milchsäure. (Pflügers Arch. d. Physiol. **188**. 114—60. 28/4. [2/2.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) Aron.

V. Henriques und R. Ege, *Vergleichende Untersuchungen über die Glucosekonzentration in dem arteriellen Blut und in dem venösen Blut aus den Muskeln.* Verss. nach Bangs Mikromethode ergaben in den meisten Fällen mehr Zucker im arteriellen Blute als im venösen, zuweilen aber auch keinen Unterschied und in 2 Fällen sogar höheren Gehalt im Venenblut. Es ist dies auf verschiedenes Verh.

der in den Muskeln vorhandenen Kohlenhydratdepots zurückzuführen und zeigt, daß der Zuckerschwund während Passage des Blutes durch einen Muskel weder einen relativen, noch einen absol. Maßstab für den Verbrauch im Muskel gibt. (Biochem. Ztschr. **119**. 121—33. 16/7. [15/4.] Kopenhagen, Physiol. Inst. der Univ.) Spiegel.

Z. Bercovitz und **F. T. Rogers**, *Beiträge zur Physiologie des Magens. LV. Der Einfluß der Vagi auf den Tonus und die Bewegung des Magens bei der Schildkröte.* (LIII. Mitt. vgl. Sutherland, Amer. Journ. Physiol. **55**. 258; C. **1921**. III. 134.) Ob elektrische Reizung des Vago-Sympathicus Vermehrung oder Verminderung der Magenbewegungen zur Folge hat, hängt nicht von der Intensität des Stromes, sondern von der Zahl der Reize ab. Kleine Mengen von Nicotin rufen eine Abnahme der automatischen Kontraktion u. des Tonus des Magens hervor. Reizung des Vagus mit sehr raschen Induktionsschlägen nach intravenöser Nicotininjektion wirkt nur hemmend auf die Magenbewegungen und den Magentonus. Vagusreizung nach Atropininjektion hat eine Abnahme des Mageninnendrucks zur Folge. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 323—38. 1/4. 1921. [6/11. 1920]. Chicago, Hull Physiol. Univ.-Lab.) Aron.

F. T. Rogers und **Z. Bercovitz**, *Eine Notiz über die Rolle der inneren Plexusse bei der Bestimmung der Wirkungen der Vagusreizung auf die Magenbewegungen.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **55**. 323; vorst. Ref.). Durch Vergleich der Wrkg. der Vagusreizung und der direkten Reizung der Magenmuskulatur wurde festgestellt, daß bei der Schildkröte der Magentonus durch Vagusreizung nicht vermehrt werden kann, weil die Vagusendigungen (Synapsen) ermüden, oder innerhalb der Magennervenplexusse ein refraktäres Stadium eintritt. Bei Abkühlung und Asphyxie bleibt infolge Wrkg. auf die inneren Plexusse und nicht infolge Wrkg. auf die Magenmuskulatur die Kontraktion auf Vagusreizung aus. Die hemmende Wrkg. der Vagusreizung unterliegt nicht, wie andere motorische Wrkgg., der Ermüdbarkeit. (Amer. Journ. Physiol. **56**. 257—63. 1/6. [23/2.] Dallas, Texas, Baylor Medic. College.) Aron.

G. F. Sutherland, *Beiträge zur Physiologie des Magens. LVI. Magensekretion im Hunger.* (LV. Mitt. vgl. Bercovitz und Rogers, Amer. Journ. Physiol. **55**. 323; vorvorst. Ref.) Hunde mit Magenfisteln zeigen während des Hungerns dauernde Magensaftsekretion mit anscheinend spontanen periodenweisen Steigerungen der Sekretion. Bei Verabreichung von W. während der Hungerperioden nimmt die Magensaftsekretion von Tag zu Tag ab, wird aber 0,9%ige NaCl-Lsg. zu trinken gegeben, so bleibt die Magensekretion während der ganzen Hungerperiode konstant. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 390—97. 1/4. 1921. [23/11. 1920.] Chicago, Hull Physiol. Univ. Lab.) Aron.

G. F. Sutherland, *Beiträge zur Physiologie des Magens. LVII. Die Reaktion der Magendrüsen auf Gastrin vor und gleich nach der Geburt.* (LVI. vgl. Amer. Journ. Physiol. **55**. 390; vorsteh. Ref.) Bei Meerschweinchen scheint während der letzten Studien des intrauterinen Lebens eine Sekretion sauren Magensaftes einzusetzen. Bei Hunden und Katzen findet eine Magensaftsekretion im Uterus dagegen nicht statt; ihre Magendrüsen scheinen bei der Geburt noch nicht voll entwickelt zu sein. Gastrininjektionen rufen beim Foetus dieser Tiere eine schwache Rk. hervor, in den ersten Tagen nimmt die Rk.-Fähigkeit auf Gastrin zu. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 398—403. 1/4. 1921. [23/11. 1920.] Chicago, Hull Physiol. Univ. Lab.) Aron.

E. J. Lesser, *Die räumliche Trennung von Glykogen und Diastase in der Leberzelle.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **102**. 284ff.; C. **1920**. I. 784.) Starke Entziehung von W. (Durchströmung mit hypertonischer Salzlsg.) wirkt auf die Leber im Sinne verstärkter Glykogenhydrolyse. Es handelt sich dabei um einfache physikalische

Einw., die zu Entquellung von Zellkolloiden und damit zu einer Änderung in der räumlichen Trennung von Glykogen und Diastase führt. (Biochem. Ztschr. 119. 108—20. 16/7. [14/4.] Mannheim, Städt. Krankenanst.) Spiegel.

I. Snapper. *Die Hippursäureausscheidung bei Nierenkrankheiten.* Im Anschluß an die früheren Unterss. an Patienten mit gesunden Nieren (vgl. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65. I. 3044—50; C. 1921. III. 363), wurde die Hippursäuresynthese an 16 Patienten mit kranken Nieren geprüft, mit folgenden Zahlenergebnissen:

	Nach der Eingabe von 5 g Natriumbenzoat	
	in den ersten 12 Stdn. g Hippursäure	in den weiteren 12 Stdn. g Hippursäure
Normale Nieren	5,03	0,434
Nephritis, Nephrose	4,90	0,600
Schrumpfnieren, ohne Azotämie (6 Fälle)	5,04	0,423
Schrumpfnieren, mit Azotämie (7 Fälle)	1,35	1,48

Die Ausscheidung war also nur in den letztgenannten Fällen anormal. Die Störung verläuft durchweg parallel mit der Störung in der Harnstoffausscheidung. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65. II. 565—72. 30/7. [April] Amsterdam.) Groszf.

Edgar Wöhlisch, *Untersuchungen über Blutgerinnung. II.* Die Milz ist nicht, wie Stephan (Münch. med. Wchschr. 67. 309; C. 1920. I. 846) annimmt, als Zentralorgan des Gerinnungssystems anzusehen. In 4 Fällen von Splenektomie konnte nach der Exstirpation der Milz keine Schädigung des Blutgerinnungssystems nachgewiesen werden. In 2 Fällen schwerer Hämophilie wurde die Rk. des Gerinnungssystems auf Röntgenbestrahlung der Milz untersucht. Der Verlauf der Kurven der Gerinnungszeit und des Gerinnungsbeschleunigungsfaktors ist derselbe wie beim n. Individuum, doch ist die erzielte Gerinnungsbeschleunigung bei schwerer Hämophilie so gering, daß selbst im günstigsten Falle die minimale Gerinnungszeit noch das 7—8fache der Gerinnungszeit n. Blutes beträgt. Ein therapeutischer Erfolg war deshalb in mehreren dahingehenden Verss. durch die Röntgenbestrahlung nicht zu erzielen. Während einer Neosalvarsankur wurde bei einem Hämophilen eine schwere hämorrhagische Diathese beobachtet. Diese findet ihre Erklärung durch die staseerzeugende Wrkg. des Salvarsans. (Münch. med. Wchschr. 68. 941—43. 29/7. Kiel, Med. Univ.-Klin.) Borinski.

Karl Hansen, *Beobachtungen über die Wirkungen des Calciumentzuges am überlebenden Froschherzen.* Ca-Entzug äußert sich zuerst in einer Herabsetzung der Kontraktionsfähigkeit der Kammermuskulatur auf ein Minimum; der ungestörte Ablauf der Erregung des Herzens zeigt sich im Elektrokardiogramm. Sodann wird die Überleitung der Erregung auf die Kammer erschwert, beziehungsweise aufgehoben, und die Kammer schlägt auch nicht spontan. Die direkte Erregbarkeit der Kammer bleibt bis zum vollständigen Herztod bestehen und überdauert die Stadien der Kammerschwäche, der verborgenen Kammertätigkeit und der Kammerruhe. Die Tätigkeit der Vorhöfe überdauert die Kammertätigkeit um 10—15 Stdn. Ob für die Lähmung der Vorhöfe überhaupt der Ca-Entzug verantwortlich gemacht werden darf, ist fraglich; denn ein Rückgängigmachen des Vorhofstillstandes durch Ringer ist nicht gelungen. (Ztschr. f. Biologie 73. 191—204. 8/6. 1921. [8/12. 1920.] Würzburg, Physiol. Inst.) Aron.

Ernst Friedrich Müller, *Die Haut als immunisierendes Organ.* Bei Einspritzungen in das Hautgewebe bestehen Unterschiede in der Wrkg. auf die einzelnen Gewebsarten, die damit zusammenzuhängen scheinen, ob man intracutan oder subcutan einspritzt, während die Art des Einspritzungsstoffes keine prin-

zipiellen Unterschiede in der Gewebsrk. bedingt. (Münch. med. Wchschr. **68**. 912—13. 22/7. Hamburg, Pathol. Inst. u. Med. Poliklin. d. Univ.) Bobinski.

Ernest L. Scott, *Zucker im Blut des Dornhais und des Haifisches.* Der durchschnittliche Blutzuckergehalt bei Haifischen entspricht dem bei Hunden u. Katzen. Das gelegentlich beobachtete Fehlen des Blutzuckers beim Dornhai scheint mit anormalen Bedingungen bei den Fischen zusammenzuhängen. Wird bei den Fischen durch Herausnehmen aus dem W. Asphyxie hervorgerufen, so steigt der Blutzucker in wenigen Minuten enorm an und fällt dann langsam auf einen annähernd n. Wert ab. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 349—54. 1/4. 1921. [15/11. 1920.] New York, Columbia Univ. und Woods Hole Biol. Meeres Lab.) Aron.

Ernest L. Scott und **Nathan Kleitman**, *Zucker im Blut des gewöhnlichen Frosches.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **55**. 349; vorst. Ref.) In den Frühjahrsmonaten enthält das Herzblut männlicher Frösche weniger Zucker als das weiblicher Tiere, und bei den weiblichen mit schlecht entwickelten Eiern ist der Blutzuckergehalt geringer als bei denen mit gut gefüllten Ovarien. Bei 18° gehaltene männliche Frösche zeigten im Frühjahr keine ausgesprochene Veränderung in der Blutzuckerkonz. Einige Tage bei niedriger Temp. gehaltene Frösche hatten einen niedrigeren Blutzuckergehalt als die bei Zimmertemp. gehaltenen. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 355—61. 1/4. 1921. [15/11. 1920.] New York, Columbia Univ.) Aron.

Ernest L. Scott und **Hannah Elizabeth Honeywell**, *Eine Untersuchung über den Blutzucker bei normalen Tauben.* (Vgl. Scott u. Kleitman, Amer. Journ. Physiol. **55**. 355; vorst. Ref.) Bei Tauben ist ebenso wie bei anderen Vögeln der durchschnittliche Zuckergehalt des Oxalatblutes wie des defibrinierten Blutes erheblich höher als bei n. Säugetieren. (Amer. Journ. Physiol. **55**. 362—65. 1/4. 1921. [15/11. 1920.] New York, Columbia Univ.) Aron.

Ernst Wiechmann, *Über die Durchlässigkeit der menschlichen roten Blutkörperchen für Anionen.* Die Cl-Ionen sind im nativen menschlichen Blut im Verhältnis 1 : 2,1 im Mittel auf Körperchen und Plasma verteilt. Werden die Blutkörperchen in einer isotonischen NaCl Lsg. aufgeschwemmt, so zeigen die Cl-Ionen das Bestreben sich im gleichen Verhältnis auf Blutkörperchen und Zwischenfl. zu verteilen, wie es im nativem Blut vorhanden ist. Werden die Blutkörperchen in einer Cl-ärmeren isotonischen Na_2SO_4-Lsg. suspendiert, so treten Cl-Ionen aus den Blutkörperchen aus. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ($^1/_2$-stündige Durchleitung eines kräftigen O_2-Stromes durch das Blut, 2-stündiges Verweilen der Blutkörperchensuspensionen bei Eisschranktemp.) sind die menschlichen roten Blutkörperchen im verschiedenen Maße für die verschiedenen Anionen durchlässig. Das Verhältnis des Körperchengehaltes zu dem Gehalt der Zwischenfl. beträgt für Sulfationen im Mittel 1 : 19,7, für Phosphationen 1 : 9,7, für Br-Ionen und für Cl-Ionen 1 : 3,1. Durch höhere Temp. wird die Geschwindigkeit des Eindringens von Phosphationen beschleunigt. Die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für Br-Ionen wird durch Ca gehemmt. Cyanol, Lichtgrün FS, Setopalin und Ponceau 2R werden während eines 2-stündigen Aufenthaltes bei Eisschranktemp. von menschlichen Blutkörperchen, die in der Lsg. suspendiert sind, nicht merklich aufgenommen. (Pflügers Arch. d. Physiol. **189**. 109—25. 5/7. [4/2.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) Aron.

Thorvald Madsen und **Tomomitsu Watabiki** (Tokio), *Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Phagocytose.* Es wurde die spontane Phagocytose u. die Phagocytose nach Zusatz von spezifischem oder Immunserum untersucht. Als Mikroben wurden Staphylokokken oder Colibacillen, als Serum im ersteren Falle Kaninchenserum, im zweiten Falle Ziegenserum anwandt, und die Leukocyten stammten aus Pferdeblut. Die Ergebnisse der Verss. werden in ausführlichen Tabellen mitgeteilt und stimmen im wesentlichen mit den bei früheren Verss. gefundenen überein. (C. r. soc. de biologie **82**. 199; C. **1919** III. 140; Ann. Inst. Pasteur **33**. 437;

C. 1919. III. 690.) Nach einer Latenzzeit, die mit abnehmender Temp. wächst, verläuft der Prozeß zunächst schnell und danach langsamer, um schließlich einen von der Temp. abhängigen Grenzwert zu erreichen, der dem Maximum der unter den gegebenen Bedingungen durch Leukocyten aufnehmbaren Mikrobenzahl entspricht. Es zeigt sich, daß bei den Versuchsreihen zwischen 0 und 15° die Phagocytose einer monomolekularen und oberhalb von 30° etwa einer bimolekularen Rk. entspricht. Läßt man den der Temp. von 15° entsprechenden Grenzwert sich einstellen und erhöht danach die Temp. auf 37°, so schreitet die Phagocytose weiter fort, doch nicht so weit, wie sie gelangt wäre, wenn während der ganzen Dauer des Prozesses die höhere Temp. geherrscht hätte. Daß die Bluttemp. des Tieres, von dem die Leukocyten stammen, ein Optimum für die Phagocytose darstellt, wurde wiedergefunden. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 5. Nr. 17. 23 S. 10/2. 1919. Kopenhagen, Staatl. Seruminst.) Günther.

Weinberg, *Die diagnostische und differentialdiagnostische Bedeutung der Leukocytenformel beim Carcinom und bei Achylia gastrica.* Bei Carcinom findet sich Lymphopenie in 42,65%, n. und vermehrte Lymphocytenzahlen in 57,33%. Bei Achylia gastrica Lymphocytose in 46,26%, n. und verminderte Lymphocytenzahlen in 53,73%. Lymphocytose spricht bei Carcinom sicher vielfach für Gutartigkeit des Falles. Die Lymphocytenzahl ist der Anämie entsprechend vermindert. Metastasierung hat keinen Einfluß auf die Lymphocytenzahl. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 826—28. 21/7. Rostock, Med Univ.-Klin.) Borinski.

M. Weinberg und **Léon Kepinow**, *Über Leukoagglutinine.* Die Toxine verschiedener Bakterien haben die Fähigkeit, Leukocytenaufschwemmungen (aus sterilen Peritonealexsudaten von Meerschweinchen) zu agglutinieren, am stärksten die Toxine von Pneumokokken, Diphtherie, weniger die von B. perfringens, aero foetidus, tetani und proteus, fast unwirksam sind B. sporogenes und histolyticus. Das bakterielle Leukoagglutinin wurde durch halbstündiges Erhitzen auf 58—60° zerstört. Im allgemeinen ist das Leukoagglutinationsvermögen einer Bakterienart um so stärker, je größer seine Virulenz; zwischen der Toxinbildung, der Leukocidinbildung und der Leukoagglutination bestehen keine Beziehungen. Die Leukoagglutination durch bakterielle Toxine ließ sich auch ebenso wie in vitro in vivo, in der Bauchhöhle eines Meerschweinchens, demonstrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 880—82. 4/4.*) Aron.

Kenzo Hattori, *Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen und über Hämolyse.* III. *Ultramikroskopische Untersuchungen an Lipoiden.* (II. vgl. Bechhold, Münch. med. Wchschr. 68. 127; C. 1921. III. 72.) Optisch homogene Gemische von Lecithin u. Cholesterin werden durch verschiedene Agenzien entmischt; diese Agenzien hämolysieren rote Blutkörperchen, doch wirken nicht alle Agenzien, die diese Wrkg. haben, auch entmischend. Eine besondere Stellung nimmt z. B. Saponin ein, das wohl das gequollene, nicht aber ungequollenes Gemisch entmischt. $HgCl_2$ wirkt nicht entmischend, seine hämolytische Wrkg. dürfte an die Proteine oder den Blutfarbstoff anknüpfen. Es wird die Anwendbarkeit der Entmischungstheorie auf einige besondere hämolytische Erscheinungen besprochen. (Biochem. Ztschr. 119. 45—64. 16/7. [8/4.] Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) Spiegel.

Karl Landsteiner, *Über heterogenetisches Antigen und Hapten.* XV. Mitteilung über *Antigene.* (XIV. vgl. Biochem. Ztschr. 104. 280; C. 1920. III. 160.) Kurzes Ref. nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. vgl. C. 1921. III. 574. Nachzutragen ist, daß Vf. in neuen Verss. B. von Hämolysin für Schafblut bei Kaninchen erhielt, denen eine Mischung zweier für sich unwirksamer Komponenten, nämlich von verd. Schweineserum u. alkoh. Pferdenierenextrakt, injiziert war. (Biochem. Ztschr. 119. 294—306. 16/7. [19/4.] Den Haag, R. K. Ziekenhuis.) Spiegel.

A. Paillot, *Einfluß der Temperatur auf den Mechanismus der humoralen Immunität bei den Insekten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 397; C. **1921**. I. 1011.) Die bei 24° auftretenden Immunitätsrkk. im Blut der gegen B. melolonthae non liquefaciens γ immunisierten Raupen von Agrotis segetum bleiben aus, wenn die Tiere bei einer Temp. unter 10° gehalten werden. Die Umwandlung der Bakterien in Granula ist bei niedriger Temp. andersartig als bei höherer, und es folgt auch keine Bakteriolyse. Die Veränderungen beruhen anscheinend auf kolloidalen Rkk. zwischen den Bakterien und gewissen Blutbestandteilen. Das kolloidale Gleichgewicht im Blut immunisierter und n. Raupen ist verschieden; denn Zusatz von W. ruft in ersteren eine starke Flockung hervor, im n. Blut aber nicht. Zusatz von physiologischer NaCl-Lsg. ist auf beide Blutarten ohne Wrkg. (C. r. soc. de biologie **84**. 737—39. 23/4. [18/4.*] Saint-Genis-Laval, Entomol.-Stat.) Aron.

H. F. O. Haberland, *Die Tuberkulosebehandlung mit sogenannten Schildkrötentuberkelbacillen.* Bericht über Verss. mit *Chelonin* (Herst.: Rosenberg, Freiburg i. Br.) Es handelt sich bei diesem, wie bei dem *Friedmannschen Impfstoff*, nicht um Schildkröten-, bezw. Kaltblüterbacillen, sondern um veränderte menschliche Tuberkelbacillen. Die Erfolge, die mit dem Friedmannschen Mittel erzielt worden sind, sind auf einen unspezifischen Reiz zurückzuführen, der auch mit weniger gefährlichen Mitteln erreicht werden kann. (Münch. med. Wchschr. **68**. 936—38. 29/7. Köln, Chirurg. Klin. d. Univ.) Borinski.

E. Löwenstein, *Über Immunisierung mit atoxischen Toxinen.* Vortrag über frühere Arbeiten des Vfs., welche die Herst. giftfreier, hochwirksamer Impfstoffe zum Ziel hatten. Bei jedem Toxin finden sich 3 Funktionen: die Giftwrkg., die Antitoxinerzeugung, die Antitoxinbindung. Es gelingt, durch chemische Eingriffe, die Giftwrkg. von der Antitoxinerzeugung zu trennen. (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 833—34. 21/7. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.) Borinski.

W. Kopaczewski, *Oberflächenspannung und anaphylaktischer Shock.* Die Ausführungen Lumières (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 294; C. **1921**. I. 927), welche den anaphylaktische Shock allein auf Änderungen der Oberflächenspannung u. Flockungserscheinungen zurückführen wollen, sind nicht überzeugend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 936—39. 11/4.*) Aron.

Ernst Metge, *Über Typhusgallen.* Bericht über bakteriologische Befunde bei der Unters. von Gallenblasen unter besonderer Berücksichtigung der durch die Operation bewirkten Einw. auf die Bacillenausscheidung. (Münch. med. Wchschr. **68**. 917—19. 22/7. Rostock, Chirurg. Univ.-Klin.) Borinski.

Ernst Joël, *Zur Visco- und Stalagmometrie des Harns.* Die relative Viscosität wurde in Bestätigung älterer Unterss. zu 1,0—1,05 gefunden ohne strenge Parallelität zur Konz. des Harns u. zu dessen Zuckergehalt bei Glykosurien. Formbestandteile wirken stark erhöhend, für den im allgemeinen erhöhenden Einfluß von Eiweiß ist dessen Lösungszustand von Bedeutung. Bei größerem Kolloidgehalt ist dieser für die Viscosität wirksamer als die D. — künstlicher kolloidfreier Harn hat gleiche Oberflächenspannung wie reines W., sie wird durch Zusatz von Traubenzucker oder Aceton wenig, durch Serum oder Galle beträchtlich erniedrigt. — Für eine Anzahl von Krankheiten fanden sich keine charakteristischen Viscositätswerte. Die Oberflächenspannung von Galle und von wss. Hämoglobinlsgg. wurden untersucht, ferner der verschiedene „bathotone" Einfluß jener auf NaCl-Lsgg., Harn u. W. (ikterischer Harn und Serum zeigen deutliche Erniedrigung), sowie Werte bei Hämaturien und in einem Falle von Hämoglobinurie. Relativ stabile Uratharne zeigen nach Erwärmung Erniedrigung der Oberflächenspannung. Alkal. Rk. bedingt Spannungserhöhung. (Biochem. Ztschr. **119**. 93—107. 16/7. [13/4.] Berlin, Krankenh. Moabit.) Spiegel.

Georg Eisner und **O. Forster**, *Zur alimentären Hyperglykämie und Glykos-*

urie. Vff. untersuchten die Blutzuckererhöhung unter verschiedenen Bedingungen, besonders unter dem Einfluß alimentärer Kohlenhydratbelastungen und Adrenalininjektionen. Es fanden sich starke glykämische Rkk. bei Krankheiten, bei denen man mit einer Erregung des vegetativen Nervensystems, besonders mit einer Erhöhung des Sympathicotonus, rechnet. Andererseits wurden die von anderer Seite gemachten Erfahrungen bestätigt, daß Hypophysin u. andere gleichartige Präparate die durch Adrenalin hervorgerufene Hyperglykämie deutlich hemmen. Den nüchternen Blutzuckerstand vermochte Hypophysin nicht herabzudrücken, auch nicht bei Diabetikern. Dagegen ließ sich der gleiche hemmende Einfluß auf die alimentäre Hyperglykämie nachweisen. Demnach kommt auch diese Blutzuckererhöhung auf nervösem Wege über das chromaffine System zustande. Die absol. Höhe der Hperglykämie kann nicht allein mit der Zuckerausscheidung in Zusammenhang gebracht werden. Es kann auch zu hohen Blutzuckerwerten ohne Glykosurie kommen und umgekehrt zu Glykosurie bei mäßiger Blutzuckererhöhung. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 839—42. 25/7. Berlin, Städt. Krankenh. Moabit.) Borinski.

R. Kraus, R. Dios und **J. Oyarzabal**, *Über ein unsichtbares Stadium bei pathogenen Protozoen (Piroplasma, Anaplasma und Trypanosomen).* Das mit Piroplasma und Anaplasma infizierte Schaf läßt keinerlei sichtbare Protozoenformen in den Blutkörperchen nachweisen, obwohl das Blut beim Rind Anaplasma hervorruft. (Münch. Med. Wchschr. **68**. 867—68. 15/7. Buenos Aires, Dep. National de Higiene.) Borinski.

J. L. A. Peutz, *Die Behandlung von Malariafällen, die nicht durch Chinin heilen.* Beschreibung eines Falles, in dem Chinin, Methylenblau und Neosalvarsan die schmerzhafte, fortschreitende Schwellung der Milz nicht aufhielten, während versuchsweise Röntgenbestrahlung der Milz sofortige Besserung u. baldige, völlige Heilung bewirkte. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. **65**. II. 854—56. 13/8. [Juli.] 's-Gravenhage.) Groszfeld.

6. Agrikulturchemie.

J. Beauverie, *Landwirtschaftliche Revue II.* Fortsetzung (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **32**. 297; C. **1921**. III. 501.) Bericht über neuere Forschungen auf den Gebieten der Ernährungsphysiologie der Haussäugetiere und der Fütterungslehre unter besonderer Berücksichtigung der Vitamine. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **32**. 363—73. 30/6. Clermont-Ferrand, Faculté des Sciences.) Berju.

J. K. Gjaldbaek, *Untersuchungen über die Faktoren, die die Reaktion des Erdbodens bestimmen. III. Über die verschiedenen Formen des Magnesiumcarbonates und über die Reaktion von Flüssigkeiten, die damit gesättigt sind.* (II. Mitt. vgl. Kong. Vet.- og Landbohøjskole Aarskrift **1919**. 48; C. **1920**. IV. 125.) Wenn das Massenwirkungsgesetz auf die Prozesse angewandt wird, durch die wasserfreies $MgCO_3$, ein Hydrat davon mit m-Molekülen W. und ein basisches Salz der Zus. $nMgO$, qCO_2, rH_2O die H Ionen aus einer sauren Lsg. entfernen, so kann man die folgenden Gleichungen herleiten, die für Suspensionen von Magnesiumcarbonat, wenn sie mit CO_2 irgend eines Druckes im Gleichgewicht sind, gelten:

$$1.\quad a_{H^+} = K_0' \sqrt{a_{Mg^{++}}} \sqrt{p_{CO_2}} \sqrt{\frac{p}{p_0}}$$

$$2.\quad a_{H^+} = K_0'' \sqrt{a_{Mg^{++}}} \sqrt{p_{CO_2}} \sqrt{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{m+1}}$$

$$3.\quad a_{H^+} = K_0''' \sqrt{a_{Mg^{++}}} \sqrt[2n]{p_{CO_2}} \sqrt[2n]{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+r}}$$

Hier bezeichnen die a-Werte die Aktivitäten der Stoffe, p_{CO_2} die CO_2-Tension

u. p u. p_0 den Dampfdruck der Lsg., bezw. des reinen W. Die Werte von K_0 hat der Vf. durch Verss. bestimmt. Mit ihrer Hilfe können die Gesetze der Umwandlung der verschiedenen Formen von Magnesiumcarbonat ineinander hergeleitet werden, indem 2 verschiedene Modifikationen unter gleichen Verhältnissen beim Umwandlungspunkt dieselbe Rk. aufweisen müssen. Es wurde das Trihydrat, das tafelförmige und das säulenförmige Pentahydrat, das Dihydrat, wasserfreies $MgCO_3$ nach Sénarmont und ein natürlich vorkommender Magnesit untersucht. Die Umwandlungstemp. zwischen Tri- und Pentahydrat wurde mit 0,1 m $HgCl_2$ als Aufschwemmungsmittel zu 5,7° bestimmt. Über die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Modifikationen werden genaue Angaben gemacht. Die Bicarbonationenaktivität wurde teils aus elektrometrischen Messungen und teils aus Löslichkeitsbestst. unter Benutzung von Bjerrums Formel zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten berechnet. (Kong. Vet.- og Landbohøjskole Aarskrift **1921**. 245—96. Kopenhagen, Chem. Lab. der Landwirtschaftlichen Hochschule.) Günther.

William D. Hurd, *Einige Bestrebungen im Interesse der Bodenfruchtbarkeit und der Forschung.* Hinweis auf die wirtschaftliche Notwendigkeit durch rationelle, auf neuere Forschungsergebnisse begründete Maßnahmen der Düngung und Bodenbearbeitung der zunehmenden Verschlechterung der Bodenfruchtbarkeit in den nordöstlichen Teilen der Ver. Staaten entgegen zu wirken, nebst einem kurzen Bericht über die Entw., Tätigkeit und den Nutzen der Vers.-Stationen daselbst. (Amer. Fertilizer **55**. 127—37. 2/7. Washington.) Berju.

D. J. Hissink, *Die Bedeutung der physikalisch-chemischen Bodenuntersuchung.* Schilderung der Bedeutung von Bodenunters. nach neueren Verff., wobei die Adsorptionserscheinungen und die Bodensäuren besonders hervorgehoben werden. Sobald der lehmhaltige Flußschlamm mit dem Seew. zusammenkommt, bildet sich: Kalkton + NaCl ⇌ Natronton + $CaCl_2$. Nach der Einpolderung bildet sich durch das einwirkende $CaCO_3$- und $MgCO_3$-haltige W. Kalkton zurück. Bei weiterer Auswaschung wird dann zunächst das vorhandene $CaCO_3$ und dann das Ca aus dem Lehm wieder ausgewaschen, wobei eine für die Bodenstruktur sehr ungünstige Peptisation des Bodens eintritt, B. undurchlässiger Schichten, Bänke von Humussandstein. — An Bodensäuren sind Tonsäuren, wahrscheinlich Aluminiumkieselsäuren, und Humussäuren von fast unbekannter Zus. zu unterscheiden. Erstere sind sehr schwach, fast neutral (p_H ca. 6,5—7), aber für die Verwitterungsprozesse wichtig, letztere stärker dissoziiert, doch je nach Art der Säure verschieden, die Stärke einer Humussäure soll zwischen der der H_2CO_3 und Essigsäure liegen. Bodenaufschwemmungen mit Humussäuren haben p_H ca. 6 und saurer. Der Sättigungszustand, nämlich das Verhältnis (V) der vorhandenen Basen (S) zu den insgesamt aufnehmbaren (T): ($V = S/T \times 100$), kann bei humussäurereichen Böden bei niederem Grade im Gegensatz zu den tonsäurereichen Böden selbst bis zu dem für Kulturpflanzen unerträglichen $p_H < 4$ führen.

Bei humushaltigem Sandboden und Niederungsboden, Gemisch von Sand- und Hochmoorhumus, unterscheidet Vf. 3 Klassen:

	p_H	Kalkgehalt des Humus	Sättigungszustand
a) Saure Böden	ca. 5	1,4—1,9%	12—16
b) Neutrale Böden . . .	ca. 6	2,4—3,0%	23—24
c) Alkalische Böden . . .	ca. 7,5	4,6—4,7%	36—37

Bei Lehmböden und humusreichen Lehmböden waren gute Proben frei von basischem Ferrisulfat, aber stets $CaCO_3$-haltig und $p_H = 7,1—7,9$. Schlechte Böden verhielten sich entgegengesetzt, einige waren sehr reich an basischem Ferrisulfat, $p_H = 3,5$ bis 5,7. Eine zuweilen vorkommende Übergangstype hatte $p_H = 6,4$. (Chem. Weekblad **18**. 447—50. 4/8.) Groszfeld.

P. Waguet, *Sterilisation und Desinfektion des Bodens.* Im vorliegenden Schlußteile (vgl. Rev. des produits chim. **23**. 655; C. **1921**. III. 79) wird die Erörterung der Desinfizierung beendet u. anschließend das Impfen des Bodens mit Bakterienkulturen (N-fixierende Bakterien und Knöllchenbakterien der Leguminosen) erörtert. Im Schlußworte wird bemerkt, daß die bisher mit der vorstehend erörterten Behandlung des Bodens erzielten Ergebnisse ermutigend sind, daß aber die eingeschlagenen Verff. noch vieles zu wünschen übrig lassen, und der wissenschaftlichen Forschung noch ein weites Feld offen steht. (Rev. des produits chim. **24**. 183—87. 31/3. Beauvais, Inst. Agricole Internat.) Rühle.

Charlotte Benedict, *Über den Anbau von Glycine soja auf dem Versuchsfeld der Zentralstelle für Nutzpflanzen im Botanischen Garten zu Berlin-Dahlem.* Es wurden verschiedene Sorten Sojabohnen angebaut, um die für in Deutschlands Klima geeignetsten ausfindig zu machen; die Sorten zeigten große Verschiedenheit bezügl. Entw., Reifezeit, Widerstandsfähigkeit, Ertrag; die bestentwickelten Samen werden weiter kultiviert. (Angew. Botanik **3**. 93—94. April-Mai.) Volhard.

W. E. Tottingham und **E. B. Hart**, *Schwefel und Schwefeldünger in ihrem Verhältnis zur Pflanzenernährung.* Bodenkompost mit Schwefelzugabe entwickelt größere Acidität in 32 Wochen. Die Werte waren für S allein größer, als wenn auch Mineralphosphat hinzugefügt wurde. Die dissoziierte Säure bildete aber nur einen kleinen Anteil der Gesamtsäure. Schwefelkompost mit Pferdedung erhöhten nach 15 Wochen merklich die Acidität, aber nicht die Menge der citratl. P_2O_5. Der Schwefel in einem Kompost mit 4,54 kg Pferdedung verringerte den Verlust an organischer Substanz, der durch Gärung entsteht. Die Bakterienzahl blieb in diesen Komposten bis zu $12^1/_2$ Wochen erhöht. Die Acidität verdoppelte sich in dem Mineralphosphat und Schwefelkompost nach dieser Zeit, blieb aber nach 4, 5 Wochen unverändert. Die Veränderungen der wasserl. SO_3 verliefen in gleicher Richtung wie die der Acidität, sie nahm zu, wenn S zugefügt wurde, und nahm im anderen Falle ab. Citratl. P_2O_5 verdoppelte sich annähernd bei S-Zugabe. Der Haferertrag von Bodenkulturen war am größten, wo S angewendet war. Auch vergrößerte sich der Ertrag, wenn Mineralphosphat und S mit fermentiertem Pferdedung angewandt waren. Komposte, welche 18,5 Wochen gärten, machten die P_2O_5 um 60% geeigneter für die Löslichkeit in Ammoniumcitratlsg., wenn zu Phosphat S zugegeben wurde. Auch bei anderen Verss. zeigten sich ähnliche Verhältnisse. Der Prozeß der Schwefeleinw. ist nach 12 Wochen inaktiv, wird aber nach 18 Wochen sehr aktiv. $CaSO_4$ lieferte einen besseren Haferertrag als Na_2SO_4 oder S. Kalkdüngung erniedrigte die Wrkg. des $CaSO_4$. 100 Pfund elementarer S sind wirksamer als $^1/_3$ dieser Menge oder dreimal soviel. Es erscheint wahrscheinlich, daß der S als Düngemittel sowohl durch seine Oxydierbarkeit zu SO_3 wirkt als auch dadurch, daß ein Säureverhältnis erzeugt wird, das auf die Entstehung geeigneter P_2O_5 günstig einwirkt. (Soil science **11**. 49—65. Madison, Univ. of Wisconsin.) Gartenschläger.**

K. Müller und **A. Rabanus**, *Ein großer Fortschritt in der Schädlingsbekämpfung?* Das von Stellwaag und Escherich (Stellwaag, Ztschr. f. angew. Entomologie **7**. 172; C. **1921**. I. 64) unter der Bezeichnung „*Elhardtsche Grüntafeln*" als Pflanzenschutzmittel empfohlene As-Präparat besteht aus 60 g Uraniagrün und einem fast unwirksamen Schwebemittel, infolgedessen das Gift sich in der Spritzfl. sehr schnell zu Boden senkt, und das Präparat nicht gleichmäßig verspritzt werden kann. Es ist außerdem teurer als die aus Uraniagrün, Kupfersulfat und Kalk hergestellten Präparate. (Angew. Botanik **3**. 145—48. Mai-Juni.) Berju.

Schluß der Redaktion: den 5. September 1921.