

# Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 14.

5. Oktober.

(Wiss. Teil.)

## A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Eduard Färber, *Dr. William Prouts Hypothese*. Vf. erörtert die Bedeutung der Hypothese PROUTS. (Chem.-Ztg. 45. 757—58. 9/8) JUNG.

Friedrich Böck, *Alexander Bauer*. Nachruf und Würdigung seiner Arbeiten. (Österr. Chem.-Ztg. 24. 99—104. 15/7. Wien, Techn. Hochsch.) JUNG.

Paul Diergart, *Weiland Alexander Bauer in Wien zu Ehren*. Nachruf und Würdigung der wissenschaftlichen, besonders chemiegeschichtlichen Arbeiten BAUERS. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 401—3. 2/8. [1/7.\*] Bonn.) JUNG.

Hans Alexander, *Theodor Diehl* †. Nachruf auf den langjährigen Vorsitzenden des Vereins Deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 421—22. 12/8.) JUNG.

Ernst Küster, *Adolph Hansen*. Nachruf auf den am 10. Mai 1851 zu Altona geborenen, am 26. Juni 1920 gestorbenen Gießener Botaniker. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. Schlußheft. 66—77. 5/5.) RAMMSTEDT.

Hans Fitting, *Wilhelm Pfeffer*. Nachruf u. Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste des am 9. März 1845 zu Grebenstein bei Cassel geborenen, am 31. Januar 1920 zu Leipzig gestorbenen Pflanzenphysiologen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. Schlußheft. 30—63. 5/5.) RAMMSTEDT.

W. Porstmann, *Untersuchungen über Aufbau und Zusammenschluß der Maßsysteme. (I)*. Gekürzte Wiedergabe einer Dissertation über die Entwicklung der Maße in Naturwissenschaften und Wirtschaft. Im vorliegenden Teile werden einleitend Beispiele für den Zusammenschluß der Maßsysteme, wie z. B. die Begründung des metrischen Systems als Vereinigung von Längen-, Flächen- und Raummaß gegeben. Weiter wird die Entstehung der Maßsysteme historisch in ihrer Entwicklung aus Schätzung, über die Festlegung organischer zur Festsetzung anorganischer Normen betrachtet und die Ursachen der Verschiedenheit aus der Verschiedenheit der Berufsbedürfnisse hergeleitet. In ähnlicher Weise wird die historische Entwicklung der Systeme verfolgt. Weiter wird die zusammenhängende Entwicklung von Mengemessung und Zahlbegriff behandelt. (Physikal. Ztschr. 22. 315—20. [15/5.]) KYROPOULOS.

C. de Marignac, *Über die Hypothese von der Einheit des Stoffes*. Abdruck eines bisher nicht veröffentlichten Vortrags, den der inzwischen verstorbene Vf. im Jahre 1866 gehalten hat, und in dem u. a. auch die Frage nach der Möglichkeit einer weiteren Zerlegung der Atome im bejahenden Sinne beantwortet wird. (Journ. de Chim. physique 18. 261—60. 31/10. 1920.) BÖTTGER.

Felix Michaud, *Allgemeine Theorie der Varianzen*. Ein jedes beliebige anorganische System, mag es mechanischer, elektrischer oder thermodynamischer Natur sein, hat zwei Varianzen, die Intensitätsvarianz, worunter die Gesamtheit seiner voneinander unabhängigen Gleichgewichtsfaktoren zu verstehen ist, und die dem Kapazitätsfaktor der Energie entsprechende Extensitätsvarianz, d. h. die Gesamtheit der Extensitäten, die das System mit der Umgebung austauschen kann. Ein reiner, homogener Körper ist beispielsweise ein System mit drei voneinander unabhängigen Variablen der Extensität (Volumen, Entropie und M), während die drei dazu gehörigen Intensitäten (Druck, Temp., thermodynamisches Potential) durch eine Gleichung miteinander verbunden sind, so daß die Intensitätsvarianz gleich 2



ist. Beide Arten von Varianzen eines gegebenen Systems lassen sich vermindern, die Extensitätsvarianz durch Isolierung des Systems in bezug auf eine Extensität oder durch Herst. einer Beziehung zwischen den Veränderungen von zwei oder mehr ursprünglich voneinander unabhängigen Veränderungen; die Intensitätsvarianz durch Konstanthalten einer seiner Intensitäten. Es wird gezeigt, daß bei Gleichheit der beiden Arten von Varianz jede Verminderung der einen von ihnen um Eins eine gleichgroße Verminderung der anderen zur Folge hat. Ist dagegen die Zahl der Varianzen eines Systems verschieden, so ist jede Verminderung der kleineren von einer gleichgroßen Verminderung der größeren begleitet, und ferner kann man die größeren um so viel Einheiten vermindern, als sie die kleinere übertrifft, ohne daß diese eine Veränderung erfährt. Die beiden Varianzen eines Systems sind also voneinander nicht unabhängig. Weiter wird gezeigt, daß die Varianzen einer Gruppe von Systemen durch allgemeine Formeln mit den Varianzen der die Gruppe bildenden Systeme verknüpft sind, und daß die Regeln, welche den gegenseitigen Einfluß der Varianzen eines Systems beherrschen, in der gleichen Weise auch auf die Gruppen anwendbar sind. (Journ. de Chim. physique 18. 300—6. 31/10. 1920.)

BÖTTGER.

G. Urbain, *Die energetischen Grundlagen der Atomtheorie*. Vf. beleuchtet die atomistische und die energetische Betrachtungsweise der Chemie. Die Grundlagen der Atomtheorie werden kritisch betrachtet und auf ihren Inhalt analysiert. Die Hypothese von AVOGADRO, als Definition des Grammmoleküls aufgefaßt, führt auf die ihr zugrunde liegenden Gesetze von BOYLE-MARIOTTE und GAY LUSSAC und damit in die Thermodynamik, also die energetische Betrachtungsweise. Vf. weist auf die Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften hin und legt diese weiter am Gesetz von DULONG und PETIT und am Postulat von MITSCHEWICH dar, um ausführlicher auf Isomorphismus und chemische Ähnlichkeit einzugehen, die er besonders auf Grund von Unterss. von DUHEM über die Bedingungen der Mischkristallb. behandelt. Weiter geht Vf. auf die gemeinsamen Grundlagen der atomistischen und der energetischen Betrachtungsweise ein, auf die Untrennbarkeit von Physik und Chemie und betrachtet näher den systematisierenden Charakter der Grundlagen aller Theorien. Der größte Teil des Vortrages ist der Herausarbeitung des Nutzens speziell dieser Seite der Theorie für das Überblicken des Gesamtgebietes der physikalischen Chemie und für den Fortschritt der Wissenschaft gewidmet. An Beispielen aus der theoretischen Chemie werden leitende Gesichtspunkte und Methoden der Forschung dargestellt, sowie die Fruchtbarkeit eines scharfen Erfassens der Grundvorstellungen für das Verständnis der Analogie voneinander sehr verschiedener Probleme und für deren mathematische Behandlung. Der Vf. faßt seine Betrachtungsweise, die gedanklich an die Vorstellung der übereinstimmenden Zustände anknüpft, unter dem Gesichtspunkte der „Homöomerie“ zusammen, worunter er „ähnliche Eigenschaften“ versteht. Er versteht unter Homöomeren Stoffe oder Stoffsysteme von verschiedener Zus., denen aber gleichwohl eine Gruppe identischer Differentialquotienten zukommt. Dies wird am Beispiel der Halogenwasserstoffe gezeigt, die vom thermischen und chemischen Standpunkte aus, bei korrespondierenden Temp. betrachtet, Homöomere sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 185—202. Juli. [26/6\*].)

KYROPOULOS.

Gerhard Kirsch, *Notiz zur Struktur einiger Verbindungen*. W. KOSSEL hat die Ansicht ausgesprochen, daß  $N_2$  aus einem „Ersatzkern“ u. 10 besonders stabil angeordneten Elektronen bestehe, und daß das Radikal CN durch Betätigung seiner negativen Valenz dieselbe stabile Form annahme. Vf. schreibt den gleichen Bau CO, NO und  $O_2$  zu im Einklang mit der O-Wertigkeit von CO, der positiven Einwertigkeit von NO und der im Ozon deutlich werdenden positiven Zweiwertigkeit von  $O_3$ . Ähnlich nimmt Vf. an, daß  $N_2O$  aus einem Ersatzkern besteht,



um den sich 16 Elektronen ebenso gruppieren wie um den Argonkern mit seinen beiden innersten Elektronen. Dieselbe Struktur sollen haben NO, (positiv einwertig), N<sub>2</sub> (negativ einwertig, Cl ähnlich wegen der gleichen Zahl 15 der „äußeren“ Elektronen), und CNO (negativ einwertig). Für die Annahme wird der endotherme Charakter mehrerer dieser Radikale geltend gemacht. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 471—73. 23/12. [30/9.] 1920. Upsala.) WOHL.

E. Gebroko, *Über Atomkerne*. (Vgl. Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 4. Abh. 1920; C. 1920. I. 445). Vf. gibt Kernmodelle für N, C, O, Ne und Cl, sowie deren Isotope an, mit Abbildungen. Er berücksichtigt bei der Gruppierung (im wesentlichen aus H<sup>+</sup>-Kernen und Elektronen) die neuesten Ergebnisse RUTHERFORDS über Kernaufspaltung und ASTONS über Isotope. (Physikal. Ztschr. 22. 150—52. 1/3. [7/1.] KYROPOULOS.

R. Glocker und M. Kaupp, *Atomstruktur und Streustrahlung*. Vf. erweitern die DEBYESche Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen durch regelmäßig angeordnete Elektronen auf Elektronensysteme, die aus zwei und drei Ringen bestehen, und versuchen, Kriterien für die Atommodelle von C und Al zu gewinnen, indem sie die unter Annahme bestimmter Elektronenanordnungen berechnete azimutale Intensitätsverteilung der Streustrahlung u. den räumlichen Mittelwert der Streuung für verschiedene Wellenlängen mit experimentellen Kurven vergleichen. C ist bestimmt zweiringig. Zwischen der Verteilung 2 + 4 und 3 + 3 auf beide Ringe läßt sich nicht sicher entscheiden, da Messungen mit homogener Primärstrahlung nicht vorliegen. Ebenso bleibt für Al die Verteilung der Elektronen auf die drei Ringe nach dem Schema 2 + 8 + 3 oder 3 + 9 + 1 offen. Im Ausdruck für die zerstreute Strahlungsmenge wird über die Abstände zwischen den Elektronen eines einzelnen Ringes und die von den Elektronen eines Ringes zu denen eines anderen einzeln summiert. Es zeigt sich, daß die zeitliche Schwankung in den Abständen der Elektronen eines Ringes von denen eines anderen, die von der verschiedenen Winkelgeschwindigkeit der Ringe herrührt, vernachlässigt werden kann.

Für C werden die theoretischen Intensitätsverteilungskurven von 0—180° und von  $\lambda = 2,5$  bis  $0,06 \cdot 10^{-8}$  für die Modelle 2 + 4 und 3 + 3 gegeben. Für ein einringiges System wird die betreffende Kurve aus KOHLRAUSCH (Physik. Ztschr. 21. 193; C. 1920. III. 116) entnommen. Bei den zweiringigen Elektronensystemen ist der Einfallswinkel der Primärstrahlen in der Intensitätskurve weit mehr bevorzugt als beim einringigen. Die für zweiringige Systeme berechneten Kurven gestatten, die Widersprüche zwischen BARKLA (Philos. Magazine 21. 270; C. 1911. I. 958) einerseits und OWEN (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 161; C. 1911. II. 422) und CROWTHER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 478; C. 1912. II. 226) andererseits, die die Abweichungen vom THOMSONschen Intensitätsverteilungsgesetz der Streustrahlen als Funktion der Wellenlänge untersuchten, auf die verschiedenen gemessenen Winkelbereiche zurückzuführen. Eine Kurvenschar, die für die 3 C-Atommodelle den berechneten räumlichen Mittelwert der Streuung als Funktion der Wellenlänge wiedergibt, weist für den Fall des einringigen C einen unvereinbaren Widerspruch auf mit dem BARKLASchen Gesetz von der Unabhängigkeit des Massenstreuoeffizienten von der Wellenlänge, während bei den beiden anderen Kurven die Abhängigkeit von der Härte der Strahlung nur gering ist. Vf. halten das BARKLASche Gesetz für nicht genügend experimentell gesichert, da BARKLA nur das Verhältnis der Streuintensität unter einem Winkel von 90° zur Primärintensität gemessen und mit der THOMSONschen Formel die mittlere Streuung berechnet hat. Die berechnete absolute Größe des Massenstreuoeffizienten stimmt für die Elektronenanordnung 2 + 4 etwas besser mit dem von CROWTHER (l. c.) gemessenen Wert überein als für die Anordnung 3 + 3.

Die mit gewissen Näherungen berechneten Kurven der azimutalen Intensitäts-



verteilung der Streuung des Al-Atoms für verschiedene Wellenlängen ( $\lambda = 2,2$  bis  $0,22 \cdot 10^{-8}$ ) stimmen mit den Messungen von CROWTHER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 29; C. 1911. I. 1673) gut überein. Für den räumlichen Mittelwert der Streuung ergibt sich aus der Theorie starke Abhängigkeit von der Wellenlänge, was mit den Messungen von BARKLA u. SADLER (Philos. Magazine 17. 739; C. 1909. II. 98) im Widerspruch mit den Messungen von CROWTHER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 1. c.) in Übereinstimmung steht. (Ann. der Physik [4] 64. 541—65. 31/3. 1921. [Juli 1920.] Stuttgart, Techn. Hochschule.) WOHL.

Emil Kohlweiler, *Elemententwicklung und Atomkernbau I.* Vergleich der früher (Physikal. Ztschr. 21. 203 und 311; C. 1921. I. 315) entwickelten Theorie des Atomkernbaues und der Isotopie mit den neueren Beobachtungen und Korrektur derselben auf Grund der Entdeckung des  $x_{\alpha}^{++}$  durch RUTHERFORD in N und O als Atombestandteil, sowie Einordnung anderer neuerer Befunde in die Theorie. Näheres siehe Original. (Physikal. Ztschr. 22. 243—46. 15/4. [21/2.] Stuttgart.) KY.

Frank Browne, *Das Atom.* Es werden die neuesten Fortschritte der Atomtheorie besprochen. (Pharmaceutical Journ. 107. 4—6. 2/7.) MANZ.

Enstace J. Cuy, *Die Valenztheorie von G. Lewis und die Asymmetrie des Wassermoleküls.* Der hauptsächlichste, wenn nicht wichtigste Unterschied zwischen dem statischen Atom von KOSSEL (Ann. der Physik [4] 49. 229; C. 1916. I. 820) und von G. N. LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535) liegt darin, daß das COULOMBSche Gesetz nach der ersteren Anschauung bis zu den Dimensionen des Kerns herab, d. h. bis auf weniger als  $\frac{1}{10000}$  der Atomdurchmesser gültig ist, während es nach der letzteren bei allzu geringen Entfernungen versagt, derart, daß sich sogar das Vorzeichen der Kräfte umkehren kann. Die Anschauung von LEWIS paßt sich allen organischen Verbb. auf der Basis der üblichen Annahme von der tetraedrischen Gestalt des C-Atoms an, während diejenige von KOSSEL dabei auf Schwierigkeiten stößt. Die Ansicht von LEWIS wird auf das O-Atom angewandt, wobei sich ergibt, daß die Struktur der  $H_2O$ -Molekel mit derjenigen der  $CH_4$ -Molekel, der zwei H-Atome fehlen, identisch ist. Diese Annahme über die Struktur des W. paßt sich allein den auf seine Unsymmetrie zurückzuführenden Eigenschaften des W. an. Demnach ist der Winkel im O-Atom etwa gleich dem zwischen zwei C-Bindungen (VORLÄNDER, Physikal. Ztschr. 21. 590; C. 1920. I. 732), und die Entfernung zwischen dem O-Kern und den H-Kernen ist eine und dieselbe, jedoch verschieden von der Entfernung der beiden H-Kerne voneinander, die ein gleichschenkliges, aber nicht ein gleichseitiges Dreieck bilden, wie HOUBEN angenommen hat. Der ausgesprochene Dipolcharakter, den DEBYE als Ursache für die Asymmetrie der  $H_2O$ -Molekel angenommen hat, findet in dieser Formulierung seinen Ausdruck, denn zwei H-Atome liegen in der einen Hälfte des Tetraeders, zwei Elektronenpaare in der anderen. Die asymmetrische Natur des  $H_2O$ -Moleküls läßt auf die Molekularwärme  $6/2 R$  schließen, während bei symmetrischem Bau die Molekularwärme  $5/2 R$  zu erwarten wäre. Endlich wird die Assoziatinn durch die asymmetrische Struktur viel mehr begünstigt als durch die symmetrische. Dieselben Anschauungen lassen sich auch auf die  $H_2S$ - und das  $NH_3$ -Molekel übertragen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 371—73. 1/8. [13/5.] Berkeley, California U. S. A. Chem. Lab. d. Univ.) BÖTTGER.

A. Thiel und E. Schulte, *Über binäre Gleichgewichtssysteme mit festem Kohlendioxyd.* (Vgl. THIEL und CASPAR, Ztschr. f. physik. Ch. 86. 257; C. 1914. I. 943.) Es wird die Zus. der Dampf- und Flüssigkeitsphase im System  $CO_2$  fest + Äthyläther, Äthylchlorid,  $SO_2$ , Methyläther,  $Cl_2$ , bezw.  $H_2S$  bestimmt, vom System  $CO_2$  fest + Äthyläther der genaue Isobarenschnitt bei Atmosphärendruck festgelegt u. alle Fälle dem von ROOZEBOOM entworfenen Schema eingeordnet. Die Temp. wurde wie in obiger Arbeit mittels eines mit  $CO_2$  gefüllten Dampfdruckthermo-



meters gemessen. Die Gleichgewichtstemp. von  $\text{CO}_2$  beim Normaldruck von 750 mm ist  $t = -78,61^\circ$ . Im System  $\text{CO}_2$  fest + Lsg. ist der Dampfdruck  $p$  des Lösungsmittels, gegen den Atmosphärendruck vermindert um den Dampfdruck  $p$  des Lösungsmittels, erhöht um den hydrostatischen Druck  $p'$  der Flüssigkeitssäule, zu dessen Berechnung das spezifische Gewicht der Lsgg. jeweilig bestimmt wurde. Die Gesamtdampfdruckdifferenz wird direkt vom  $\text{CO}_2$ -Thermometer angezeigt, so ergibt sich  $p$  als Differenz und liefert zugleich die Differenz  $\Delta t$  der idealen „Eigentemperatur“ des Bades gegen  $-78,61^\circ$ . In einem steifen Brei von  $\text{CO}_2$ -Schnee und Äthyläther ist  $p' = 0$ , so daß  $p$  und  $\Delta t$  sich direkt ergeben. Im übrigen wurden die Bäder stark geführt. Es zeigte sich, daß in diesem Falle  $p'$  gleich dem Druck der halben Flüssigkeitssäule ist.

Außerdem wurde  $p$  durch Analyse des Dampfes (direktes Auffangen der Abgase oder Sättigen des Lösungsmittels mit  $\text{CO}_2$ -Gas bei der Badtemp. und Analyse des event. noch einmal bei der Badtemp. gekühlten Dampfes) bestimmt, ferner die Fl. entweder direkt durch Einsaugen in eine Pipette oder durch Dichte- u. Volumänderungsmessungen nach O. STERN (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 441; C. 1913. I. 767) analysiert. Bei  $\text{CO}_2$  fest + Äthyläther wurden Dampf und Fl. bei  $-78,6^\circ$ ,  $-63,7^\circ$ ,  $-23,8^\circ$ ,  $\pm 0^\circ$ ,  $+15,2^\circ$  analysiert, die Fl. außerdem bei  $-83,5^\circ$ ,  $-92,5^\circ$  und  $-98,0^\circ$ , und daraus das von ROOZEBOOM nur schematisch entworfene Diagramm des Systems gezeichnet. Die übrigen Meßergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Lösungsmittel		Molprozent $\text{CO}_2$ in Lsg.	$p$ in mm Hg		$\Delta t$	
Stoff	Kp. <sub>160</sub>		analytisch	thermometrisch	analytisch	thermometrisch
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$+34,2^\circ$	47,4	0,5	0,5	$-0,008^\circ$	$-0,008^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$+12^\circ$	32,2	2,3	1,4	$-0,036$	$-0,022$
$\text{SO}_2$	$-10,8^\circ$	33,6	2,1	2,1	$-0,033$	$-0,033$
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$-24,5^\circ$	60,2	10,2	10,9	$-0,161$	$-0,172$
$\text{Cl}_2$	$-34,2^\circ$	17,5	51,8	49,7	$-0,86$	$-0,83$
$\text{H}_2\text{S}$	$-62^\circ$	25,4	181,7	187,0	$-3,40$	$-3,50$

Aus der Übereinstimmung der auf beiden Wegen gefundenen  $p$ -Werte geht hervor, daß in allen untersuchten Systemen die feste Phase von reinem  $\text{CO}_2$  gebildet wird. Eine beim Aceton bekannte anormale Abkühlung des  $\text{CO}_2$ -Bades durch den Einfluß der Lösungswärme ließ sich mit  $\text{H}_2\text{S}$  ebenfalls erzielen. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 312–42. 4/12. [6/9.] 1920. Marburg.)

WOHL.

Wilder D. Bancroft, *Brownsche Bewegung*. Vf. stellt eine große Anzahl von Arbeiten anderer Autoren z. T. im Wortlaut zusammen, die beweisen, daß die BROWNSCHE Bewegung der Grund für das *Schweben spezifisch schwerer Teilchen in Fl.* ist, und daß sie das anderen physikalischen Gesetzen widersprechende Verb. derartig kleiner Teilchen veranlaßt. (Journ. Physical Chem. 22. 273–99. April 1918. CORNELL Univ.)

ZAPPNER.

Julius Meyer, *Über die Dicke der an einer Gefäßwand adhärenenden Flüssigkeitsschicht*. Die Dicke  $d_1$  der haftenden Flüssigkeitsschicht von der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_1$  wird aus der Wärmemenge  $Q$ , die durch eine dünne Metallplatte hindurch von dem Flüssigkeitsreservoir der hohen Temp.  $T_1$  zu einer Flüssigkeitsmenge von der tieferen Temp.  $T_2$  fließt, nach der Formel berechnet:

$$d_1 = \lambda_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{2Q},$$

wonach also nur die beiden haftenden Flüssigkeitsschichten als Widerstand für den Wärmestrom in Betracht kommen. Es wird eine ca. 1 l fassende Kupferblase, die mit 0,5- oder 0,75 l  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  gefüllt ist, in sd. W. geschüttelt u. nach einer



bestimmten, auf 0,2 sec genau gemessenen Zeit die Temperaturerhöhung mit Quecksilberthermometer gemessen. Das Nachhinken des Thermometers wird nach der Methode von TH. W. RICHARDS (Ztschr. f. physik. Ch. 52. 551; C. 1905. II. 739) berücksichtigt. Es ergibt sich, daß von der gemessenen Zeit 6,5 sec abgezogen werden müssen. Unter Einsetzen der bekannten Werte für  $\lambda_1$  folgt aus den Verss. die Dicke der adhärenierenden Schicht zu 0,006—0,009 mm. Aus den Verss. von L. GRÄTZ (Ann. der Physik [2] 25. 337), der durch eine enge, von außen auf bestimmter Temp. gehaltene Messingröhre W. von bestimmter, tieferer Temp. leitete und Menge und Temp. des ausfließenden W. maß, berechnet Vf. die Dicke der haftenden Schicht zu 0,0018—0,0043 mm. Die Dicke ist um so größer, je geringer die Geschwindigkeit des durchströmenden W. ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 275—86. 4/12. [6/8.] 1920. Breslau.)

WOHL.

J.-J. van Laar, *Über die kritische Temperatur und den kritischen Druck einiger Stoffe*. Die in der Literatur sich findenden Werte für den kritischen Druck und die kritische Temp. der Anfangsglieder der Paraffinreihe weichen z. T. nicht unerheblich voneinander ab. Der kritische Druck von  $\text{CH}_4$  dürfte 55—56 Atm. und von  $\text{C}_2\text{H}_6$  40—41 Atm., die kritische Temp. von  $\text{C}_2\text{H}_6$  370,39° (abs.), diejenige von  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  424,99° (abs.) betragen. Die Berechnung der kritischen Temp. und des kritischen Drucks mittels des von dem Vf. aufgestellten Gesetzes der Additivität der VAN DER WAALSschen Konstanten  $b$  und  $\sqrt{a}$  (Journ. de Chim. physique 14. 3. 18. 411; C. 1916. I. 1106. 1919. III. 38) ergibt zunächst Werte, die von den für  $\text{CH}_4$  bis  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  beobachteten ziemlich beträchtlich abweichen. Durch eine geringe Abänderung der für  $\sqrt{a}$  angenommenen Zahlen läßt sich indes gute Übereinstimmung erzielen. Auch diese Berechnung macht die für den kritischen Druck vom  $\text{CH}_4$  von CARBOSO angegebenen Zahl (46 Atm.) sehr unwahrscheinlich. Weiter wird das Mol.-Gew. von  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu 44,106 oder 44,077 berechnet, je nachdem man seinen kritischen Druck gleich 41 oder gleich 40 Atm. setzt. Für das At.-Gew. des C ergeben sich dann die Werte 12,015 oder 12,005. Die Größe  $B_0$ , welche die Abweichung von dem BOYLESchen Gesetz mißt, ist bei den beiden Annahmen über den kritischen Druck entweder -0,02588 oder -0,02653.

Mittels derselben Regel berechnet Vf. die kritische Temp. des Fluorwasserstoffs  $T_c = 497,4^\circ$  (abs.) u. zeigt, daß der Verb. nach bei dieser Temp. die bimolekulare Formel  $\text{H}_2\text{F}_2$  zukommt. Ihr kritischer Druck ist  $p_c = 99,6$  Atm. Der Mittelwert aus allen nach dem Jahre 1900 ausgeführten Messungen ist für die kritische Temp. des Chlorwasserstoffs  $T_c = 324,5^\circ$  (abs.) und für den kritischen Druck  $p_c = 81,7$  Atm. Da der Wert von  $T_c$  etwas größer ist, als nach der Additivitätsregel zu erwarten ist, scheint die Annahme berechtigt, daß der Chlorwasserstoff noch bei der kritischen Temp. etwas assoziiert ist. Für den Bromwasserstoff folgt aus der Additivitätsregel unter der Annahme, daß die Verb. bei der kritischen Temp. nicht assoziiert ist,  $T_c = 363,0^\circ$ ;  $p_c = 74$  Atm. Für den Jodwasserstoff endlich ergibt sich  $T_c = 423,5^\circ$ ;  $p_c = 70$  Atm., wobei ebenfalls das Fehlen der Assoziation bei der kritischen Temp. angenommen ist. Am Schluß wird am Beispiel des HBr gezeigt, daß eine geringe Assoziation der Verb. eine ziemlich beträchtliche Erhöhung der kritischen Temp. und des kritischen Drucks zur Folge haben würde. (Journ. de Chim. physique 18. 273—82. 31/10. [22/4.] 1920. La Tour-de-Peilz bei Vevey.)

BÖTTGER.

Maurice Prud'homme, *Über einige Beziehungen zwischen den absolut gezählten kritischen Temperaturen und Siedepunkten*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 18. 94; C. 1920. III. 617). Ist  $T_c$  die kritische Temp.,  $T_1$  der Kp. in absol. Zählung, so ist  $T_1/T_c = K_1$ ,  $T_c/(T_c - T_1) = K_2$ ,  $T_c^2/(T_c - T_1)T_1 = K_3$ , wo  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  nahezu konstant sind. Die Werte der drei Konstanten werden für die Edelgase,



die Halogene,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  und für eine Anzahl überwiegend anorganischer Verb., die in Gruppen zusammengefaßt sind, angeben. Sie erweisen sich innerhalb der einzelnen Gruppen als nahezu konstant; dies gilt namentlich für den Wert von  $K_1$ , so daß man, wie an einzelnen Beispielen gezeigt wird,  $T_c$  aus  $T_1$  berechnen kann. In den homologen Reihen nimmt  $T_1/T_c$  beim Übergang von einem Glied zum nächsthöheren stets zu, während  $T_c - T_1$  entweder zu- oder abnimmt. Im ersteren Fall, der für die Paraffine und ihre Chloriderivate, die Olefine, die aliphatischen Amine und die Nitrile zutrifft, ist  $(T_c - T_1)T_1/T_c = \text{Konst.}$ , im zweiten für die Methyl- und anderen Substitutionsprodd. des Benzols, die zusammengesetzten Äther, die Bromide und Jodide der Paraffine und die Phenole geltende Fall ist  $(T_c - T_1)T_1/T_c = \text{Konst.}$  Endlich ist  $K_2 - K_1 = 1/K_1 = T_1/T_2$  oder  $K(K_2 - K_1) = 1$ . (Journ. de Chim. physique 18. 270—72. 31/10. [Febr. 1920.] Paris.)

BÖTTGER.

**Maurice Prud'homme**, *Beziehung zwischen der kritischen Temperatur, dem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt in absoluter Zählung* (vgl. Journ. de Chim. physique 18. 270; vorst. Ref.). Bezeichnet man mit  $T_f$  den F. eines Stoffs in absol. Zählung, und bildet man die entsprechenden Ausdrücke, wie sie mit den Kpp. aufgestellt wurden (s. das vorst. Ref.), so haben die Quotienten  $T_f/T_c = K_1$  und  $T_c/(T_c - T_f) = K_2'$  nicht den Charakter von Konstanten. Dagegen scheint  $T_c^2/(T_c - T_f) \cdot T_f$  ebenso wie  $T_c^2/(T_c - T_1) \cdot T_1$  eine charakteristische Funktion der Elemente und der Verb. zu sein. Die Werte der Quotienten stimmen zwar im allgemeinen nicht überein; ihr Verhältnis hat aber weitgehend denselben Wert, so daß man  $K_2 = r \cdot K_2'$  oder  $T_f/T_c - T_f = r \cdot T_1(T_c - T_1)$  setzen kann. Dies scheint der Ausdruck eines allgemeinen Gesetzes zu sein. Der Wert von  $r$  liegt zwischen 1 und 1,1. Ist  $r = 1$ , so ist  $T_c = T_1 + T_f$ , d. h. die kritische Temp. in absol. Zählung ist gleich der Summe des absol. gezählten F. und Kp. Berechnet man mittels der von GULDBERG, HEILBRONN und KREICHGAUER ermittelten kritischen Temp. einiger Metalle für sie die Werte von  $K_1$ ,  $K_2'$  und  $r$ , so erhält man Zahlen, die von den für Nichtmetalle u. ihre Verb. bestimmten nicht weit abweichen. — Auch eine theoretische Ableitung der oben angegebenen empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeit ist möglich. (Journ. de Chim. physique 18. 307—10. 31/10. [Juni 1920.] Paris.)

BÖTTGER.

**Mario Basto Wagner**, *Zur Theorie der Zustandsgleichungen*. Erster Teil. (Vgl. Ann. der Physik [4] 45. 1169; C. 1915. I. 185.) Es wird der l. c. unbestimmt gelassene Ausdruck  $\int_0^{\infty} F(r) dr$  als Funktion von  $p$ ,  $v$  u.  $T$  dargestellt. [ $r =$  Ab-

stand eines Moleküls von der Gefäßwand,  $F(r) =$  Resultante der Anziehungskräfte der in der Wirkungssphäre des Moleküls enthaltenen Nachbarmoleküle.]  $F(r)$  wird dargestellt als Funktion der ungeraden Ableitungen der Stoffdichte nach  $r$ . Berücksichtigung nur der ersten Ableitung und entsprechende Umformung einer der früher entwickelten Zustandsgleichungen führt mit einigen Vereinfachungen zur Gleichung von DIETERICI. Auf Grund der früheren Arbeit wird ein Diagramm Dichte-Wandabstand entworfen, das in einem mehrere Wirkungsradien großen Abstände von der Wand ein Minimum aufweist. Unter Einbeziehung des nächsthöheren Differentialquotienten wird noch ein exakterer Ausdruck für  $\int_0^{\infty} F(r) dr$  entwickelt. Die Zustandsgleichungen haben infolge ihrer strengen Ableitung eine für die praktische Verwertung zu komplizierte Form. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 483 bis 497. 23/12. [25/10.] 1920. Lissabon)

WOHL.

**K. K. Järvinen**, *Über die Molekularattraktion*. V. (IV. Abhandlung, Ztschr. f. physik. Ch. 93. 737; C. 1920. I. 356.) Es wird unter Abänderung das bisher an



genommenen Exponenten  $n = 5$  das Molekularattraktionsgesetz  $m^2k/r^{5.5}$  am Hg geprüft. Vf. findet aus den REGNAULTSchen Tabellen, daß die D. des Hg von  $-39$  bis  $360^\circ$  mit großer Genauigkeit durch den konstanten Volumenausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 0,0001805$  wiedergegeben wird. Unter Benutzung dieses Wertes kommt er auf früher angegebenen Wege zu einer Temperaturformel der spez. Wärme, die mit den von NACCARI zwischen  $0$  und  $240^\circ$  gemessenen Werten gut übereinstimmt. Unter Annahme des Exponenten  $n = 5,5$  folgt daraus nach früheren Gleichungen die gesamte Verdampfungswärme  $W$  bei  $360^\circ$  zu  $13653$  cal.,  $n = 5,0$  liefert  $W = 15324$ , KURBATOW hat  $13600$  cal. gemessen. Die Sättigungsdruclce  $p$  werden nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung mit Hilfe der NERNSTschen Formel für das spez. Volumen des gesättigten Dampfes berechnet. Doch wird für den kritischen Druck statt  $456$  Atm.  $\pi_0 = 250$  eingesetzt. Die Formel ist bzgl.  $p$  transzendent.  $n = 5,5$  gibt die Werte von RAMSAY und YOUNG bis  $450^\circ$  befriedend wieder, mit  $n = 5,0$  berechnet, wächst  $p$  erheblich zu rasch mit der Temp. an. Schließlich wird auf Grund früher abgeleiteter Formeln die Schmelzwärme von Metallen als Funktion der Volumänderung fest-flüssig und der Verdampfungswärme der Fl. dargestellt. Die Formel paßt sich, wie zu erwarten, den ungenauen experimentellen Daten nur sehr roh an. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 367 bis 374. 4/12. [30/9.] 1920. Helsingfors.) WOHLE.

K. K. Järvinen, *Die Zustandsgleichung für Flüssigkeiten*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 46. 367; vorst. Ref.) Die allgemeine Form der Zustandsgleichung ist  $p = p_k - p_a$ , wo  $p_k$ , das Stoßglied, den durch die Molekelstöße hervorgerufenen Druck, und  $p_a$ , das Attraktionsglied, den durch die Anziehung der Molekeln bewirkten, nach innen gerichteten Binnendruck bezeichnet. Gibt der Faktor  $f$  an, das Wievielfache der kinetische Druck bei Berücksichtigung des Eigenvolumens der Molekeln von demjenigen ist, der bei Betrachtung der Molekeln als Massenpunkte ausgeübt wird, so ist  $p_k = f \cdot RT/v$ , und ferner ist  $p_a = a/v^u$ , wo sich  $u$  mit dem für die Anziehung der Molekeln angenommenen Gesetz ändert. Ist  $f = \frac{v}{v-b}$  und wird in dem Anziehungsgesetz  $F = \frac{m^2 k}{r^n}$   $n = 4$ , gesetzt, so wird  $u = 2$ , und man erhält die VAN DER WAALSsche Gleichung. Ist, wie es für das Hg wahrscheinlich ist,  $n = 5,5$  (l. c.), so ist  $u = 2,5$ , und man erhält  $p_k = f \cdot a/v^{2.5}$ . Für Verhältnisse  $v/b = m$ , für die  $m < 1,5$  ist, leitet Vf. aus den Gesetzen des zentralen Stoßes die Beziehung  $f = 0,845 \cdot v^{1/2}/(v^{1/2} - b^{1/2})$  ab, die er l. c. bereits auf anderem Wege gefunden hat. Tatsächlich ist aus mehreren Gründen die Konstante  $k < 0,845$  anzunehmen, so daß die Zustandsgleichung die Form:

$$p = k \cdot \frac{v^{1/2}}{v^{1/2} - b^{1/2}} \cdot \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^{2.5}}$$

erhält. Diese Gleichung benutzte Vf. zur Berechnung des Sättigungsdruckes  $p$  des Hg, seiner Kompressibilität  $\beta$  u. seines wahren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , wobei sich für die Werte von  $-dp/dv$ , sowie für  $\beta$  sehr genaue Übereinstimmung ergibt. Weniger gut ist sie für  $dp/dT$  und für  $\alpha$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 445—58. 24/3. 1921. [Dez. 1920.] Helsingfors.) BÖTTGER.

G. Tammann, *Über die Zusammensetzung eutektischer Schmelzen und der Endglieder von Mischkrystallreihen*. Kritik an den Ausführungen DAEVES (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 290; C. 1921. II. 1037). Die Zus. singulärer Krystallarten entspricht einfachen multiplen Proportionen, aber die Zus. der Endglieder von Mischkrystallreihen nähert sich nur selten solchen Proportionen; es ist noch dahingestellt, ob und wie genau sie diesen Proportionen entspricht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 206—8. 27/4. [5/3.] Göttingen, Univ., Inst. f. phys. Chemie.) JUNG.

Jacques Loeb, *Allgemeine Chemie und kolloidale Chemie der Gelatinelösungen*.



Zusammenfassende Darst. der Hauptergebnisse der Unterss., über die bereits (Journ. Gen. Physiol. 5. 559; C. 1920. III. 418) ausführlich berichtet worden ist. (Journ. de Chim. physique 18. 283—99. 31/10. [26/5.] 1920. New-York, Lab. d. ROCKEFELLER Inst. f. med. Unterss.) BÖTTGER.

**A. Günther-Schulze, Ventil- und Gleichrichterwirkung.** Zusammenfassender Bericht über elektrische Ventile. Es werden ihr Wesen, ihre allgemeine Wirkungsweise, ihre Schaltung, die in ihnen erfolgenden Energieverluste, sowie ihre Verwendungsmöglichkeiten behandelt. Hieran schließt sich die Betrachtung der einzelnen Typen, ihrer Wirkungsweise und Verwendung an, wobei u. a. die Elektrolytgleichrichter ausführlicher behandelt werden. Weiter wird die Wirkungsweise der Detektoren betrachtet und im Sinne der NERNSTschen Erklärung der Schlämilchzelle gedeutet. Kurz angedeutet wird die Wirkungsweise der Elektronenröhren. Dem Bericht ist ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis beigelegt (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 356—416. 19/7. [10/2.]) KYROPoulos.

**Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co., Ltd. LONDON** (geleitet durch N. R. Campbell), *Das Verschwinden von Gas bei der elektrischen Entladung.* II. (Vgl. Philos. Magazine [6] 40. 585; C. 1921. III. 200.) Durch Berührung mit einem glühenden W-Faden ohne Entladung verschwundener  $H_2$  erscheint beim Erhitzen der Lampe wieder als reiner  $H_2$ , wie aus seinem Glühpotential hervorgeht, das sehr charakteristisch und gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist. Wird die Fadentemp. und die Potentialdifferenz zwischen Kathode u. Anode soweit erhöht, daß eine Entladung den  $H_2$  durchsetzt, so bleibt das Gas, wenn es durch Erhitzen der Wandungen wieder in Freiheit gesetzt wird, nicht reiner  $H_2$ . Er ist mit einer Substanz von niedrigerem Glühpotential, die in fl. Luft sich kondensiert, verunreinigt. Durch ihre Kondensationstemp., sowie ihre  $H_2$ -Entw. mit Na charakterisiert sie sich als  $H_2O$ . Es wird nicht klar, ob das  $H_2O$  durch Oxydation aus  $H_2$  entstanden ist oder fertig gebildet von der Glaswand abgegeben wird. Die verschwindende  $H_2$ -Menge ist im Falle der Entladung kleiner als ohne solche. Im ersten Teil der Arbeit ist angegeben, daß in Abwesenheit einer gekühlten Röhre zur Entfernung des gebildeten  $CO_2$  die Absorption des  $CO$  eine Grenze bei 0,009 mm Druck findet, wenn auch die Entladung dann noch fort dauert. Doch ist dieses Verh., wie sich nachträglich ergab, an die Anwesenheit von Spuren von Hg geknüpft. Fehlt Hg, so verschwindet  $CO$ , solange die Entladung hindurchgeht, bis sie also infolge der Evakuierung aussetzt. Neu zugefügtes  $CO$  wurde wieder absorbiert, ohne daß eine Grenze dafür eintritt, trotzdem bei den Verss. die absorbierte Menge schließlich das Fünffache der Menge betrug, die erforderlich war, um eine molekulare Schicht auf den Gefäßwänden herzustellen. Wird das Gefäß über  $600^\circ$  erwärmt, so wird der größere Teil des Gases, und zwar überwiegend als  $CO_2$ , wiedergewonnen.  $N_2$  verschwindet durch die Entladung wie  $CO$  merklich in unbegrenzter Menge. Dabei wird aber der W-Faden rasch zerstört, und die Gefäßwände bedecken sich mit einem schwarzen Überzug. Werden die Gefäßwände bis zur Erweichung erhitzt, so wird nur ein sehr kleiner Teil des Gases wieder abgegeben, und auch dieser großen Teiles nicht als  $N_2$ . Vff. schließen hieraus auf die B. von  $WN_2$ . Immerhin kann das Festhalten des  $N_2$  durch das Glas auch dadurch erklärt werden, daß sich eine W-Schicht auf den Wänden niederschlägt, die mechanisch das Wiederentweichen des  $N_2$  verbindet. Die Unters. von A wurde mit Gas von 5%  $N_2$  Gehalt, das frei von  $O_2$  war, ausgeführt. Das Gas verschwand bei der Entladung weit langsamer als die übrigen untersuchten Gase. Das Verschwinden des Gases nahm stark unterhalb eines Gasdrucks von 0,005 mm zu. Auch hier schwärzen sich die Wände schnell. Diese Schwärzung war hier im Gegensatz zu der bei  $N_2$  ungleichmäßig über die Lampe verteilt. Wird die Lampe bis unterhalb des Glas-F. erhitzt und evakuiert, so daß sie nur noch



Hg-Dampf enthält, so nimmt bei der Entladung der abgekühlten Lampe der Druck schnell durch Entw. von  $H_2$  aus den Wänden zu. Solange durch fl. Hg solches nachgeliefert wird, geht die Gasentw. unvermindert weiter, so daß innerhalb 48 Stdn. der Druck von selbst bis auf 1 cm steigt. Der Vers. wird durch das Reißen des angegriffenen W-Fadens beendet. Wahrscheinlich entsteht der  $H_2$  durch Red. des zunächst von den Wänden abgegebenen  $H_2O$ . Bei begrenzter Hg-Menge verschwindet diese nach einigen Stdn., zugleich mit der Gasentw. Da die entw. Gasmenge weit über die in einer molekularen Schicht enthaltene hinausgeht, so wird angenommen, daß sich die Oberflächenschicht durch Diffusion aus dem Innern des Wandmaterials her erneuert. Vf. schließen aus ihren Verss., daß alle Gase durch Entladung so an die Glaswand gebunden werden können, daß sie wenigstens zum Teil durch Erhitzen wieder in Freiheit gesetzt werden können. Die Gasmenge, die auf das Glas geht, hängt von der Natur des Gases und der Beschaffenheit des Glases ab. Die Adhäsion ist nicht primär auf chemische Wrkg. zurückzuführen, trotzdem derartige Veränderungen wie die von CO in  $CO_2$  in einzelnen Fällen die Adhäsion durch Umwandlung in ein leichter adhäsierendes Gas unterstützen mögen. Die Entladung kann auch Gas von den Gefäßwänden in Freiheit setzen, offenbar durch die Bombardierung mit geladenen Teilchen, und einiges von diesem Gase kann nicht wieder durch Erhitzen auf den Erweichungspunkt des Glases in Freiheit gesetzt werden. Das Verschwinden des Gases hört auf, wenn die Fixierung von Gas durch die Entladung ebenso groß wird wie die Entgasung der Wände durch das erwähnte Bombardement.

P befördert, wie bereits bekannt, das Verschwinden von Gas. Diese Eigenschaft des P hängt mit der Natur seiner Modifikationen zusammen. Nach V. MEYERS Methode erhielten Vf. für  $290^\circ K.$  einen Dampfdruck von etwa 0,014 mm. Dieser Wert wurde durch eine Best. nach WALKERS Methode bestätigt, bei der ein neutrales Gas über den P streicht und das Gewicht des aus dem Gase auskondensierten Anteils bestimmt wird. Man muß dabei wie üblich annehmen, daß das Phosphormolekül  $P_4$  ist. P-Dampf wirkt bis  $2500^\circ K.$  nicht auf den W-Faden ein. Aber bei Erhöhung des Anodenpotentials ergibt sich ein bestimmtes Glühpotential von 45,5 Volt bei  $290^\circ K.$ , 58 Volt bei  $273^\circ K.$  Der P-Dampf verschwindet bei der Entladung schneller als alle übrigen Gase, es schlägt sich dabei als fester roter P an den Wänden nieder, wenn diese auch gelb aussehen. Dies geht aus dem Verb. des Nd. beim Evakuieren in der Hitze und in der Kälte, sowie aus seinem Verb. gegenüber  $O_2$  hervor. Bei P entsteht beim Verschwinden des Dampfes im Gegensatz zu den übrigen Fällen durch chemische Veränderung ein Körper ohne merklichen Dampfdruck, auch wenn er nicht dem Glase adhärirt. Das Glühpotential des P fügt sich nicht zwischen die von A und Hg ein, wie man nach seinem Mol.-Gew. im Dampfzustande erwarten sollte. Er zeigt ferner einen auffallenden Unterschied in den Glühpotentialen bei wachsendem und fallendem Potential. Bei Ggw. von P verschwinden die Gase kontinuierlich, wenn für Nachlieferung von P-Dampf gesorgt wird. Gegen die Annahme, daß die Wrkg. des P auf das Verb. der übrigen Gase eine chemische ist, sprechen verschiedene Gründe. Das in Ggw. von P verschwindende Gas wird in derselben Form wieder in Freiheit gesetzt wie bei Abwesenheit von P. Es besteht ferner keine einfache Beziehung zwischen der verschwindenden Gasmenge und der dazu nötigen P-Menge; es gibt da kein Gesetz der konstanten Proportionen, das man bei einer chemischen Wrkg. erwarten sollte. Der Betrag des verschwindenden Gases hängt wie bei einem physikalischen Prozeß weitgehend von der Oberflächenschaffenheit der Wände des Entladungsgefäßes ab. Zur Erklärung der befördernden Wrkg. des P auf das Verschwinden der Gase nehmen Vf. an, daß der abgeschiedene rote P das auf den Wänden kondensierte Gas bedeckt und am Wiederentweichen hindert. Gleichzeitig bietet er eine neue



Oberfläche dar, auf der sich neuerdings Gas niederschlagen kann. (Philos. Magazine [6] 41. 685—706. Mai. London.)

Byk.

C. Drucker, *Weitere Untersuchungen über die Dissoziation ternärer Elektrolyte.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 797; C. 1913. II. 2020.) Es werden die Dissoziationsverhältnisse von  $H_2SO_4$ , Oxalsäure und Weinsäure u. deren neutralen und sauren Salzen mit Tl und K untersucht. Hierzu werden die Leitfähigkeiten bestimmt, und die Konz. der  $H^+$ - und  $Tl^+$ -Ionen durch Gefrierpunktniedrigung und die EK. von  $H_2$ -Gas- und Tl-Amalgamketten gemessen. Die Hauptzahlenresultate, gültig für  $18^\circ$ , gibt folgende Tabelle:

	$K_1$	$K_2$	$k_1$	$k_2$
Schwefelsäure . . . . .	0,21	(0,017) <sup>1)</sup>	0,23	0,014
Oxalsäure . . . . .	0,057	$0,9 \cdot 10^{-5}$	0,023	0,011 [0,016] <sup>2)</sup>
Weinsäure . . . . .	0,001 17	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,0056

<sup>1)</sup> Ausgangswert nach Ztschr. f. Elektrochem. 17. 398; C. 1911. II. 68.

<sup>2)</sup> bezieht sich auf das entsprechende K-Salz.

$K_1$  = Dissoziationskonstante der 1. Stufe;  $K_2$  der 2. Stufe der freien Säure.

$k_1$  = „ „ „ 1. „ „ ;  $k_2$  „ 2. „ „ des neutral. Tl-Salzes.

Die Beweglichkeit von  $TlSO_4'$  ergibt sich zu 116. Die obere Konzentrationsgrenze für die Gültigkeit der  $K$ -Werte ist  $C = 0,04$  Mol/l und höher.

Es wird aus fünf bekannten Beweglichkeiten primärer Ionen zweibasischer Säuren die Regel abgeleitet ( $l_s'' - l_s'$ ):  $l_{Me} = ca. 0,30$ , wo  $l_s''$  die Beweglichkeit des sekundären,  $l_s'$  die des primären Ions,  $l_{Me}$  die des positiven Ions bedeutet. Mit dieser Regel werden aus den Leitfähigkeiten und den bekannten Ionenbeweglichkeiten  $l_s''$  und  $l_{Me}$  die Beweglichkeiten der primären Ionen und die ersten u. zweiten Dissoziationskonstanten von  $Na_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Ag_2SO_4$  und  $K_2SO_4$  abgeleitet, ferner die Beweglichkeiten der vier primären Ionen  $[(H, K)(C_2O_4, C_2H_2O_6)]'$ .

$H_2SO_4$ : Es werden bei der Berechnung die Konz.  $v$  von  $Tl_2SO_4$  und  $w$  von  $H_2SO_4$  in der Lsg. von  $TlHSO_4$  einander gleichgesetzt. Anomalien zeigen sich oberhalb  $c = 0,04 - 0,08$ . Bei den beiden andren Säuren ist die Annahme  $v = w$  nicht zulässig. Dort werden in den Lsgg. der entsprechenden sauren Salze die  $K^+$ - und  $Tl^+$ -Ionenkonz. einander gleichgesetzt. Oxalsäure:  $K_2$  ergibt sich mit hinreichender Übereinstimmung aus Messungen an  $KHC_2O_4$  (mit Hilfe der Beweglichkeitsregel) und  $TlHC_2O_4$  unterhalb  $c = 0,02$ . Das Verhältnis von  $HC_2O_4'$  zu  $TlC_2O_4'$  in der Lsg. von  $TlHC_2O_4$  wird zu 200:1 berechnet. Bei der freien Säure tritt oberhalb  $c = 0,08$  Oxalsäurekomplexbildung auf, bei  $KHC_2O_4$  besteht bis  $c = 0,15$  keine merkliche Anomalie. Bei Weinsäure bilden sich oberhalb  $c = 0,1$  möglicherweise Komplexe. Es werden die unveröffentlichten Leitfähigkeits- u.  $H^+$ -Ionenkonz.-Best. am Weinstein durch Inversionsmessung von PAUL mitbenutzt. Vf. schließt aus seinen Messungen, daß eine prinzipielle Erweiterung der von ARRHENIUS begründeten Auffassung von der Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziation nicht erforderlich ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 381—427. 23/12. [2.9.] 1920. Leipzig.)

WOHL.

Harry B. Weiser, *Elektrolyse durch Wechselstrom mit Quecksilberelektroden.* Bei der Elektrolyse der Lsgg. von  $Na_2S_2O_8$  oder von KCN zwischen Elektroden aus festen Metallen (Cd, Pt, Fe, Cu, Zn, Ni) ergeben sich nicht reproduzierbare Werte für die Stromausbeute wahrscheinlich deshalb, weil die Elektrodenoberfläche in unregelmäßiger Weise korrodiert wird. Vf. benutzte deshalb Hg-Elektroden; als Elektrolyt dienten Lsgg. von  $Na_2S_2O_8$ . Wie bei der Anwendung von Cd-Elektroden wandeln sich diese Elektroden in das Sulfid um, während gleichzeitig  $H_2$ , wenn auch in geringerer Menge, entweicht. Infolge der Änderung der Oberflächen-



spannung des Hg mit der ihm mitgeteilten Ladung treten rhythmische Bewegungen der Oberfläche des Hg ein, welche sie blank erhalten. Der Wechselstrom hatte 60 Perioden/Minute. Die Stromausbeute wächst nahezu proportional mit der Konz. des Elektrolyten, so daß übereinstimmende Versuchsergebnisse nur dann gewonnen werden können, wenn Elektrolyte von genau gleicher Konz. angewandt werden. Wird jedoch die Konz. zu groß, so bedecken sich die Elektroden mit einer Schicht HgS, welche die weitere Korrosion der Hg-Elektrode verhindert. Die Ausbeute wächst ferner mit der Stromdichte, ist ihr aber nicht proportional, und zwar ist die Abweichung von der direkten Proportionalität größer in verd. als in konz. Lsgg. Rühren erhöht, Sinken der Temp. vermindert die Ausbeute. Unter sonst gleichen Bedingungen werden Zn-Elektroden viel weniger stark korrodiert als Hg-Elektroden. Bei Anwendung fester Elektroden üben Änderungen der Stromdichte, der Temp. und der Konz., sowie Rühren einen gleichartigen Einfluß auf die Stromausbeute aus wie bei Anwendung von Hg-Elektroden, nur sind diese Wrkgg. geringfügig im Vergleich zu denjenigen, welche von geringen Änderungen der Elektrodenoberfläche hervorgebracht werden. (Journ. Physical Chem. 22. 77 bis 94. Febr. 1918. Houston, Texas, Department of Chemistry. The Rice Institute.)

BÖTTGER.

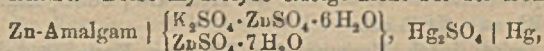
**F. Streintz und F. Fiala**, *Die Polarität einer Aluminiumzelle*. 2. (1. Mitt. vgl. Physikal. Ztschr. 21. 477; C. 1920. III. 808). Die Vf. fanden, daß die Stromstärken in kathodischer und anodischer Richtung der Zelle durch eine gesetzmäßige Beziehung miteinander verknüpft sind. Das Produkt Ladungspotential  $\times$  Strompolarität wächst mit ersterem und strebt späterhin einem Grenzwerte zu. Die Strompolarität hängt bei konstantem Ladungspotential nur von der Stromdichte ab und steigt ihr proportional. Die Klemmenspannung der Zelle wächst zunächst linear, dann langsamer mit der Stromdichte. Sie ist unabhängig von der angelegten EK. Die Erscheinungen sind um so deutlicher, je kleiner die Stromdichte n. (Physikal. Ztschr. 22. 141—46. 1/3. [7/1.] Graz, II. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) KY.

**Franz Streintz**, *Die Polarität einer Platinzelle*. Die Eignung einer Pt-Zelle, bestehend aus einem Kathodenblech und einer Spitzenanode in  $H_2SO_4$  zum Detektor ließ eine Polarität dieser Zellen vermuten, die vom Vf. durch Strommessung gegen eine negative Akkumulatorenplatte und Messung der Spannung der Pt-Bleche oder -Spitzen am Elektrometer untersucht wurde. Vf. fand, daß die Polarität durch B. von Gaskondensatorschichten bei anodischer Stromrichtung hervorgerufen wurde. Die Konstanz der Leistungspolarität war von 8 Volt Ladespannung aufwärts erfüllt. Eine allgemeingültige Beziehung zwischen den Stromstärken in kathodischer und anodischer Richtung ließ sich jedoch nicht feststellen. (Physikal. Ztschr. 22. 260 bis 264. 1/5. [3/3.] Graz, II. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) KYROPOULOS.

**G. F. Lipscomb und G. A. Hulett**, *Eine Untersuchung über Doppelsalze in Normalelementen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem Soc. 38. 20; C. 1916. I. 959; II. 538.) Die bisher zur Anfertigung von Normalelementen ausschließlich benutzten beiden Salze:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  und  $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$  bilden mit  $K_2SO_4$  gut kristallisierende Doppelsalze, die möglicherweise ebenfalls zur Konstruktion von Normalelementen geeignet sind. Vf. untersuchten deshalb zunächst den Konzentrations- und Temperaturbereich, innerhalb dessen das Salz  $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$  in Berührung mit seiner gesättigten Lsg. beständig ist. Die Unters. wurde dann auf das Doppelsalz  $ZnCl_2 \cdot 2KCl$  ausgedehnt, da, wie der eine der beiden Vf. in Gemeinschaft mit PERDUE (Journ. Physical Chem. 15. 155; C. 1911. I. 1496) gezeigt hat, auch Normalelemente herstellbar sind, in denen  $Hg_2Cl_2$  an Stelle von  $Hg_2SO_4$  verwendet wird. Die Unters. der beiden Systeme  $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4$  und  $H_2O$ , sowie  $ZnCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$  ergab, daß die erwähnten Doppelsalze bei  $25^\circ$  in Berührung mit ihrer gesättigten Lsg. existenzfähig sind. Die elektromotorische Kraft der Elemente:  $Zn$ -Amalgam |  $(K_2SO_4 \cdot$



ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Hg und Zn-Amalgam |  $\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$ , Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Hg, von denen das erstere als Bodenkörper nur das Doppelsalz, das letztere neben dem Doppelsalz auch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielt, ergab die Werte, bezw. 1,46965 und 1,48680 (bei 25°). Die gesättigten Lsgg. des Doppelsalzes allein oder bei Ggw. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheinen den Depolarisator zu hydrolysieren, woraus sich die Inkonzanz der beiden Kombinationen erklärt. Diese Hydrolyse erfolgt nicht bei der Kombination:



deren elektromotorische Kraft bei 25° gleich 1,41976 (mit dem negativen Temp.-Koeffizient 0,00133) gefunden wurde. Auch die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Kombination: Cd-Amalgam | (2KCl·CdCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg läßt nichts zu wünschen übrig. Ihre elektromotorische Kraft bei 25° ist 0,70505, ihr positiver Temp.-Koeffizient 0,00015 bei 18°. Die elektromotorische Kraft der Kombination: Zn-Amalgam | (2KCl·ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg endlich wurde bei 25° gleich 1,01857 gefunden. Das gut krystallisierte Doppelsalz scheint in der Lsg. nicht beständig zu sein, sondern einer hydrolytischen Spaltung zu unterliegen. (Journ. Physical Chem. 20. 75—82. Jan. 1916. [Aug. 1915.] Princeton, N. J., Lab. f. phys. Chemie.)

BÖTTGER.

Ernst Cohen und J. J. Wolters, *Zur Thermodynamik der Normalelemente. VII. Die Temperaturformel des Westonschen Normalelements und die Löslichkeitskurve des CdSO<sub>4</sub>·<sup>9</sup>/<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O.* (VI. Abhandlung vgl. COHEN u. HELDERMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 89. 287; C. 1915. I. 1360.) Die internationale Konferenz über elektrische Einheiten und Normalien hat als Temperaturformel für das WESTONSCHEN Normalelement die von F. A. WOLFF aufgestellte gewählt. WOLFF weist in Bull. of the Bureau of Standards 5. 309 (1908) auf die Übereinstimmung des aus seiner Formel folgenden Maximums der EK. bei +3° mit dem von MYLIUS u. FUNK gefundenen Minimum der Löslichkeit des CdSO<sub>4</sub>·<sup>9</sup>/<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O bei +1° hin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 824; C. 97. I. 1089). Die Löslichkeit wird neu bestimmt. Durch Einwerfen von festem CO<sub>2</sub> in das 10l fassende Alkoholbad wird die Temp. konstant gehalten. Das Salz wird zu jeder Best. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. mit W. geschüttelt. CdSO<sub>4</sub> wird zur Wägung in einem etwas SO<sub>2</sub>-haltigen Luftstrom getrocknet.

Löslichkeit des CdSO<sub>4</sub>·<sup>9</sup>/<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O.

Temp.	—3,00	—6,00	—9,00	—12,00
Gewichtsprocente CdSO <sub>4</sub>	43,047	43,020	43,008	43,029

Das bei —9° gefundene Löslichkeitsminimum stimmt mit dem überein, das sich aus der von JAEGER und WACHSMUT aufgestellten, nunmehr verlassenen Temperaturformel des Westonelements berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 253—58. 4/12. [15/7.] 1920. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

WOHL.

Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld, *Zur Thermodynamik der Normalelemente VIII.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit von COHEN, MOESVELD u. KRUISHEER über die spez. Wärme von CdSO<sub>4</sub>·<sup>9</sup>/<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O und die von CdSO<sub>4</sub>-Lsgg. verschiedener Konz. (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 305; C. 1920. IV. 658) hat in den auf das Westonelement bezüglichen Messungen von HOLSBOER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 691; C. 1902. I. 841) verschiedene Fehler aufgedeckt. Aus diesem Grunde und zur Kontrolle der THOMSENSCHEN Zahlen wird die chemische Energie des Westonelements neu bestimmt. Mit dem hierzu benutzten Calorimeter wird zuerst die Lösungswärme von KCl zu einer Lsg. KCl·200H<sub>2</sub>O bei 18° zu —4397 cal. bestimmt, während die Umrechnung des zweiten, 1877 von THOMSEN gegebenen Wertes unter Berücksichtigung der spez. Wärme der Lsg. zu —4375 cal. führt.

Die Vorgänge in der Kette: | 2,5%ig. Cd-Amalgam | bei ?° gesättigte Lsg.



von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{9}{16} \text{H}_2\text{O}$  mit fester Phase |  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 - \text{Hg}$ , sind folgende: a) 1 Gramm-atom Cd wird dem Amalgam entzogen (Wärmetönung  $W_1$ ); b)  $\text{Cd} + \text{SO}_4 = \text{CdSO}_4$  (Wärmetönung  $W_2$ ); c) dabei wird 1 Mol.  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  zersetzt (Wärmetönung  $W_3$ ); d)  $\text{CdSO}_4$ -Anhydrid entzieht der Lsg.  $\text{H}_2\text{O}$  unter B. von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{9}{16} \text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper (Wärmetönung  $W_4$ ). Die chemische Energie der Kette ist gleich  $E_c = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$ . Aus der von HULETT und GETMAN gefundenen Temperaturformel für die EK. der Kette Cd |  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. | Cd-Amalgam berechnet sich  $W_1$  zu  $-5675$  cal.

$W_2 + W_3$  wird durch Messung der EK. der Kette  $8\frac{1}{2}\%$  Cd-Amalgam | verd.  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. bekannter Konz |  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Hg und Messung ihres Temperaturkoeffizienten bestimmt. Ihre chemische Energie ist gleich:

$$E_c' = W_1 + W_2 + W_3 + Qd,$$

wo  $Qd$  die (differentielle) Lösungswärme von 1 Mol.  $\text{CdSO}_4$  in einer unbegrenzt großen Menge der Lsg. ist. Messung der EK. an 11 Elementen von obigem Typ, die eine  $2,559\%$  Cd-Amalgam-Lsg. enthielten, bei  $25^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $15^\circ$  führt zu einer Temperaturformel der EK., aus der sich nach der HELMHOLTZschen Gleichung ergibt  $E_c'^{18} = 50298$  cal. In befriedigender Übereinstimmung mit diesem Wert wird  $E_c'$  noch auf anderem Wege, durch Addition von  $W_1$  zur chemischen Energie  $E_c''$  der Kette Cd |  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. |  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  | Hg bestimmt.  $E_c''$  wird berechnet aus der experimentell bestimmten EK. der Kette bei  $25^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $15^\circ$ .  $Qd$  wird nach COHEN u. MOESVELD (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 385; C. 1919. III 297) aus neu gemessenen Lösungswärmen von  $\text{CdSO}_4$  in verd.  $\text{CdSO}_4$ -Lsgg. unter Benutzung der in (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 305) angegebenen spez. Wärmen der Lsgg. berechnet zu  $Qd = 10627$  cal. Daraus folgt:

$$W_2 + W_3 = E_c' - W_1 - Qd = 45346 \text{ cal.}$$

$W_4$  wird ermittelt durch calorimetrische Best. der Lösungswärmen, die man beim Auflösen von  $\text{CdSO}_4$  (10690 cal.), von der bei  $18^\circ$  gesättigten Lsg.  $\text{CdSO}_4 \cdot 15,173 \text{H}_2\text{O}$  (1319 cal.) und von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{9}{16} \text{H}_2\text{O}$  (2539 cal.) in so viel  $\text{H}_2\text{O}$  erhält, daß jedesmal die Endkonz.  $\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$  erreicht wird.  $W_4 = 7890$  cal. Aus diesen Daten folgt für die chemische Energie des Westonelementes  $E_c^{18} = 47561$  cal. Aus den Temperaturformeln der EK. des Westonelementes von JAEGER und WACHSMUTH u. von WOLFF ergibt sich  $E_c^{18} = 47427$ , bzw.  $47447$  cal. in guter Übereinstimmung mit dem thermochemischen Wert. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 259-74. 4/12. [10/8.] 1920. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) WOHL.

Ernst Cohen, C. J. Kruisheer und A. L. Th. Moesveld, *Zur Thermodynamik der Normalelemente IX. Die Temperaturformeln der Normalelemente und die spezifische Wärme der in diesen Elementen vorhandenen Salze.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird die von BRÖNSTED (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 646; C. 1907. I 202) entwickelte Formel, die die EK. eines umkehrbaren galvanischen Elementes als Temperaturfunktion aus calorischen Messungen berechnen läßt, durch Berücksichtigung des beim Westonelements vorliegenden Falles erweitert, daß der Reaktionsmechanismus sich mit der Temp. ändert, und es werden zur Aufstellung einer rationalen Temperaturformel der EK. des Weston- und Clarkelementes erforderliche calorische Neubestimmungen ausgeführt. Die EK. wird direkt als Funktion von  $U_{T_1}$ ,  $(dU/dT)_{T_1}$  und  $(d^2U/dT^2)_{T_1}$  dargestellt, und die Reaktionsgleichung des Westonelementes wird einschließlich des zwischen festem und fl. Cd-Amalgam (BIJL, Ztschr. f. physik. Ch. 41. 641; C. 1902. II 1025) eintretenden Austausches aufgestellt.  $U_{T_1}$  ( $T_1 = 273 + 18$ ) ist zu  $47561$  gefunden worden (vorst. Ref.). In dem Ausdruck für  $dU/dT$ , der die zwischen den Cd-Amalgamen sich abspielenden Vorgänge nicht einbezieht, geht die theoretische Lösungswärme und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{9}{16} \text{H}_2\text{O}$  ein (Literaturangaben



im vorst. Ref.)  $dU/dT$  ist bereits von STEINWEHR (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 229; C. 1914. II. 818) mit Werten der spez. Wärmen von  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  u. der gesättigten Lsg. von  $\text{CdSO}_4$ , die die Vf. anzweifeln, bei  $18^\circ$  zu 18,64 cal./Grad bestimmt worden. Der aus der JAEGER-WACHSMUTH'schen Formel für die Temperaturabhängigkeit der EK. des Weston-elementes nach der HELMHOLTZ'schen Gleichung abgeleitete Wert für  $dU/dT$  liegt dem von STEINWEHR gefundenen näher, als der aus der WOLFF'schen Formel berechnete. STEINWEHR gibt daher ersterer Formel den Vorzug. Vf. bestreiten die Beweiskraft dieses Schlusses wegen der noch nicht behobenen Unvollständigkeit der  $dU/dT$ -Werte bzgl. der Cd-Amalgame. Zur Neubest. von  $dU/dT$  werden die wahren spezifischen Wärmen von  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  gemessen, ferner im Hinblick auf das Clarkelement die von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und zur Eichung des Calorimeters, in genügender Übereinstimmung mit den neuesten Bestst., die spezifische Wärme von Hg. Bzgl. Konstruktion des Calorimeters, Meßverf. und Reindart. der Salze sei auf das Original verwiesen. Ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit wegen wurden die Salze im Calorifer mit Hg vermischt.

	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Wahre spez. Wärme bei $20^\circ$	0,2003	0,06400	0,3184

Aus diesen Werten folgt  $(dU/dT)^{18} = 22,38$  cal./Grad.  $d^2U/dT^2$  entriecht sich bisher der Berechnung aus thermischen Größen. Allen in dieser Richtung vorliegenden Messungen u. daher auch der von STEINWEHR aufgestellten Temperaturformel für die EK. des Weston-elementes wird keine reelle Bedeutung beigelegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 437—70. 23/12. [10/10.] 1920. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

WOHL.

A. Günther-Schulze, Die „elektromotorische Gegenkraft“ der Aluminiumgleichrichter. Kritische Betrachtung der Arbeiten von GREENE (Physical Review [2] 3. 264) und FITCH (Physical Review [2] 9. 15) über die Polarisierung der Aluminiumgleichrichter, bezw. über die gegen elektromotorische Kraft im Aluminiumgleichrichter. Besonders eingehend beschäftigt sich der Vf. mit den Schlußfolgerungen von FITCH, zu deren Widerlegung er Verss. über die Formierung einer Ta-Elektrode anführt, die qualitativ, aber sauberer, dieselben Erscheinungen zeigt, wie eine Aluminiumelektrode. Vf. zeigt, daß die Annahme, daß außer der Gas-schicht die Oxydschicht als zweites Dielektrikum wirke, überflüssig ist, und daß der „Widerstand“ der wirksamen Schicht sowohl von ihrer Dicke, als auch von der an ihr liegenden Spannung abhängt. (Physikal. Ztschr. 22. 146—48. 1/3. [10/1.])

KYROPOULOS.

A. Benrath und H. Tesche, Über die elektrische Leitfähigkeit fester Salzgemische. Vf. zeigen in Fortsetzung der Arbeit von BENRATH u. WAINOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 257; C. 1911. II. 826), daß das GÜTTLER'sche, für Metallegierungen gültige Schema (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 418; C. 1907. I. 326) nicht ausreicht, um die Leitfähigkeit erstarrter Schmelzen von Salzpaaren in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis darzustellen. Es werden die Leitfähigkeitsverhältnisse bei vollständiger, beschränkter u. ganz fehlender Mischkristallbindung besprochen. Das einzige, was man über den Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen mit Sicherheit sagen kann, ist ein diskontinuierliches Ansteigen beim Auftreten eines Eutektikums. Die Komponenten des Systems  $\text{LiCl-KCl}$  sind ineinander unl. Seine Leitfähigkeitsisothermen verlaufen geradlinig, die Werte für die reinen Salze fallen stark heraus. Das Diagramm  $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$  zeigt, daß  $\text{LiNO}_3$  in  $\text{NaNO}_3$  bis zu 6% löslich ist, während  $\text{NaNO}_3$  in  $\text{LiNO}_3$  unl. ist. Das System  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  ließ sich wegen der tiefen eutektischen Temp. nicht vom W. befreien.  $\text{PbCl}_2\text{-SnCl}_2$  bilden Mischkristalle in allen Verhältnissen. Die Form der Leitfähigkeitsisothermen wechselt mit der Temp. erheblich. Der Logarithmus der Leitfähigkeit gibt als



Funktion der Temp. aufgetragen, für die reinen Salze gerade Linien verschiedener Neigung. Erst ein Zusatz von 40%  $\text{SnCl}_2$  und mehr verändert die Richtung der  $\text{PbCl}_2$ -Kurve, und zwar derart, daß die Kurven bei höherer Temp. in die Richtung der  $\text{SnCl}_2$ -Kurve umbiegen. Daraus läßt sich schließen, in welchem Maße sich die Komponenten an der Leitfähigkeit beteiligen. (*Ztschr. f. physik. Ch.* **96**. 474—82. 23.12. [3/10.] 1920. Bonn, Univ.) WOHL.

**David Leonard Chapman** und **Herbert John George**, *Bemerkung zur Anomalie der starken Elektrolyte.* (Vgl. GHOSH *Trans. Faraday Soc.* **15**. 154; *C.* **1920**. III. 366.) Die Theorie von GHOSH ruht auf vier Postulaten, nach dessen viertem die freien leitenden Ionen diejenigen sind, deren kinetische Energie größer als die Arbeit ist, welche erforderlich ist, um sie ins Unendliche voneinander zu entfernen. Vf. meint, daß GHOSH aus dieser Annahme eine unrichtige Folgerung gezogen hat. Er verbessert die Ableitung von GHOSH, wo sich dann aber ergibt, daß die Übereinstimmung mit der Erfahrung erheblich schlechter wird als bei den von GHOSH angegebenen, auf der fehlerhaften Ableitung beruhenden Formeln. (*Philos. Magazine* [6] **41**. 799—801. Mai. Oxford Jesus College.) BYK.

**G. von Hevesy**, *Notiz über die Beweglichkeit einwertiger organischer Ionen.* Der Vf. u. R. LORENZ sind auf zwei verschiedenen Wegen zu der Ansicht gelangt, daß die einwertigen organischen Ionen nicht hydratisiert sind. Während LORENZ (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* **94**. 265; *C.* **1916**. I. 1110) seinen Schluß aus dem Vergleich der Raumerfüllungszahlen der Molekeln mit der Größe der Ionen herleitet, entwickelt der Vf. die Ansicht, daß das Molekülion (das nicht hydratisierte Ion) bereits so groß, die Stärke des elektrischen Feldes, mit der das Ion auf die Wassermolekeln einwirkt, deshalb so klein ist, daß keine Anlagerung von W. stattfinden kann. In bezug auf die Größe der einwertigen organischen Ionen scheinen nun die Anschauungen von LORENZ und diejenigen des Vfs. zu einem Widerspruch zu führen. Er zeigt, daß dies nur scheinbar der Fall ist. (*Ztschr. f. Elektrochem.* **27**. 77—78. Febr. 1921. [Juni 1920.]) BÖTTGER.

**William Bragg**, *Elektronen.* In diesem Vortrag (12. Kelvinvortrag in dem Verein elektrischer Ingenieure) werden neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Elektronenforschung behandelt. (*Engineering* **111**. 120—22. 28/1. 142—43. 11/2. [13/1.\*]) BÖTTGER.

**Carl Benedicks**, *Neuer Fortschritt in der Thermoelektrizität (Auszug).* Es wird der mittelbare und unmittelbare Nachweis des V. von Wärmeströmen auch in homogenen festen (Pt) und fl. (Hg) Metallen bei verschiedenen Temp. erörtert. Als Ergebnis der Verss. erscheint die Tatsache, daß Wärmeströme elektrische Ströme erzeugen und umgekehrt diese jene. (*Engineer* **129**. 617—18. 18.6. [10/6.\*] 1920.) RÜHLE.

**Rudolf Beranek**, *Die Farberstrommel.* Statt des Farbenkreisels benutzt Vf. einen auf der Schwungmaschine zu befestigenden Glaszylinder, in den man farbige Papierstreifen gestellt hat. Bei der Rotation erscheinen dann die Mischfarben. Genauere Angaben zur Hervorbringung der Graureihe, der Gegenfarben nach OSTWALD, sowie zur *Unters. farbiger Gläser* (z. B. auf ihren Weißgehalt) werden gegeben. (*Ztschr. f. physik.-chem. Unterr.* **34**. 170—71. Juli. Wien.) BÖTTGER.

**Fritz Weigert**, *Über einen neuen Effekt der Strahlung.* Kurze, zusammenfassende Darst. der Ergebnisse von Arbeiten des Vfs. aus den Jahren 1917—1921, mit Literaturverzeichnis. — Der Vf. stellt die Grundlagen der Photochemie dar, um sich sodann eingehender mit den Photochloriden zu befassen, als Systemen, welche bei Bestrahlung die Farbe des erregenden Lichtes annehmen, und so eine besondere Eigentümlichkeit der bestrahlenden Frequenz erkennen lassen. Der Vf. zeigte, daß weiterhin farbiges, aber polarisiertes Licht spezifisch wirkt, indem die vor der Erregung isotropen Systeme die Eigenschaften doppelbrechender Krystalle



annehmen, wobei die optische Achse im einfachsten Falle in der Schwingungsrichtung der linear polarisierten Erregerstrahlung liegt. Der normale Effekt ist derartig, daß bei Erregung mit einfarbigem polarisiertem Licht in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors  $e$  der erregenden Strahlung mehr Licht vom dichroitischen Objekt hindurchgelassen wird als in der des magnetischen Vektors  $m$ . Bei längerer Erregungsdauer mit einfarbigem Licht treten auch für die Farben, welche die Erregungsstrahlung nicht enthielt, dichroitische Effekte ein. Hierbei wird in der  $e$ -Richtung weniger Licht durchgelassen, als in der  $m$ -Richtung — inverser Effekt. — Die Effekte werden durch Wiedergabe von Originalphotogrammen veranschaulicht und im Zusammenhang damit die Auffassung der oben erwähnten Farbenanpassung der Photochloride diskutiert. Im Zusammenhang mit den Farbenänderungen in kolloiden Systemen schließt der Vf., daß die Erscheinungen mit der Micellarstruktur des Systems und ihrer ungleichmäßigen Lagerungsdichte zusammenhängen. Der Aufnahme eines Energiequants  $h\nu$  aus der Erregerstrahlung entspricht demnach bei den vorliegenden Effekten nicht eine eigentliche chemische Veränderung, sondern eine Strukturveränderung des Micells. (Naturwissenschaften 9. 583—88. 29/7.)

KYROPOULOS.

Walter Noddack, *Neue Anwendungen des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes*. Vf. berichtet zunächst über Verss. über die Veränderung des Systems  $C_6H_6 + Br_2$  bei der Belichtung, die bereits von L. PUSCH (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 336; C. 1919. I. 264) untersucht worden ist. Das von einer 1500-kerzigen Nitalampe ausgehende Licht wurde durch die Legg, von  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  und von Malachitgrün filtriert, so daß nur Strahlen von der Wellenlänge 530—440  $\mu\mu$  (Mittelwert 469  $\mu\mu$ ) als wirksam übrig blieben. Das absorbierte Brom wurde mittels eines auf die im Reaktionstrog befindlichen Brommengen geeichten Spektrophotometers gemessen und andererseits nach einer aus dem EINSTEINSchen Äquivalentgesetz abgeleiteten Formel berechnet. Die Rechnungsergebnisse wurden in bezug auf die Dunkelrk. zwischen  $Br_2$  und  $C_6H_6$  korrigiert. Die so korrigierten Werte stimmen mit den berechneten befriedigend überein. Doch ist eine schärfere theoretische Erfassung des Vorgangs wegen der komplizierten Zus. des Acceptors nicht möglich.

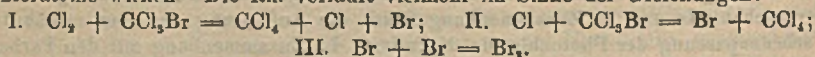
Einfacher liegen die Verhältnisse bei dem dann untersuchten fl. System  $CCl_2Br - Cl_2$ , auf welches das Licht unter B. von  $CCl_4$  und Abscheidung von  $Br_2$  einwirkt. Das hier zur Einw. benutzte Licht war durch Filtration der von der Nitalampe ausgehenden Strahlung durch Legg, von Kupferoxydammoniak,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  und  $J_2$  in  $CCl_4$  auf das Wellenlängengebiet 440—391  $\mu\mu$  (Mittel 410  $\mu\mu$ ) und bei einer zweiten Versuchsreihe auf das Gebiet 468—440  $\mu\mu$  (Mittel 449  $\mu\mu$ ) eingengt; eine Dunkelrk. konnte bei gewöhnlicher Temp. nach 3 Monaten, bei 37° nach 40 Tagen nicht nachgewiesen werden. Auch hier wurde die entstehende Brommenge nach einer aus dem Äquivalentgesetz abgeleiteten Formel berechnet und mit der experimentell gefundenen verglichen. Hierbei zeigt sich, daß das fl. System  $Cl_2 - CCl_2Br$  dem Äquivalentgesetz gehorcht. Indes sinkt bei der Verdünnung des Gemisches mit  $CCl_4$  der photochemische Effekt mit steigender Verdünnung, was sich durch den Energieverlust der aktivierten Molekeln bei indifferenten Stößen mit  $CCl_4$ -Molekeln erklären läßt. Die Bestrahlung des Gemisches  $|Cl_2| + |CCl_2Br| + |CCl_4|$  stellt einen Grenzfall der reinen Photochemie dar; die strahlende Energie wird teils in chemische, teils in Wärmeenergie umgewandelt. Aus der Abnahme des photochemischen Effektes mit der Verdünnung läßt sich die Lebensdauer eines BOHRSchen Zustandes zu ungefähr  $10^{-9}$  Sekunden berechnen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 359—64. 1/8. [1/4.] Berlin, Physik.-chem. Inst. der Univ.)

BÖTTGER.

Alexandra v. Ranke, *Über die Dunkelreaktion von Chlor und Trichlorbrommethan*. (Vgl. NODDACK, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 359; vorst. Ref.) Starkwandige



Glasgefäße von etwa 10 cem Inhalt, an die eine Capillare angesetzt war, wurden mit  $\text{CCl}_2\text{Br}$  u. mit Gemischen dieser Verb. mit  $\text{CCl}_4$  nahezu ganz angefüllt, alsdann wurde trocknes  $\text{Cl}_2$  eingeleitet, worauf die Capillare zugeschmolzen wurde. Alle Reaktionsteilnehmer mußten äußerst sorgfältig gereinigt sein. Die Gefäße wurden alsdann in einem mit Licht- und Wärmeschutz versehenen Thermostaten auf  $100^\circ$  erhitzt, bis eine spektrophotometrisch gut meßbare Braunfärbung durch ausgeschiedenes Brom eingetreten war. Die Geschwindigkeit der Bromausscheidung nimmt proportional mit der Verdünnung ab, woraus folgt, daß primär keine freien Chloratome wirken. Die Rk. verläuft vielmehr im Sinne der Gleichungen:



Dabei kann man annehmen, daß energiereiche Chlormolekeln beim Stoß auf  $\text{CCl}_2\text{Br}$ -Molekeln so reagieren, wie Gleichung (I.) es angibt: dann ist die Häufigkeit des Zusammenstoßes einer solchen aktivierten  $\text{Cl}_2$ -Molekel für die Rk.-Geschwindigkeit maßgebend; oder daß sich zunächst eine Additionsverb. ( $\text{CCl}_2\text{BrCl}_2$ ) bildet: dann bestimmt die Konz. dieser lockeren Verb. die Reaktionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 365—67. 1/8. [27/6.] Berlin, Physik.-chem. Inst. der Univ.) BÖTTGER.

**A. Sommerfeld**, *Zur Kritik der Bohrschen Theorie der Lichtemission*. Auseinandersetzung mit der Veröffentlichung gleichen Titels von STARK (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 161; C. 1921. I. 477). Die Einwände STARKS werden einzeln einer kritischen Betrachtung unterzogen. Der Vorwurf STARKS, daß sich die BOHRsche Theorie in einzelnen Punkten in Widerspruch mit der Erfahrung setze, wird zurückgewiesen und die Formeln, durch die die Lage der Bahnen im Starkeffekt bestimmt werden, mitgeteilt. Der Vf. räumt der BOHRschen Theorie im Schlußwort weit größere Leistungen ein als STARK. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 417—29. 19/7. [26/2.] KYROPOULOS.

**R. Ladenburg**, *Die Deutung der kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektren von Atomen in Bohrs Theorie*. In Erwiderung eines Einwandes von STARK gegen die BOHRsche Theorie (vgl. SOMMERFELD, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 417; vorst. Ref.) führt der Vf. aus, daß sich die kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektren von Atomen im optischen und Röntgengebiet durch eine von BOHR selbst für die Einordnung der lichtelektrischen Erscheinungen in seine Theorie herrührende Erweiterung seiner Grundannahmen erklären lassen. Dies geschieht durch die Ausdehnung der Gültigkeit der Frequenzbedingung  $E_1 - E_2 = h\nu$  auch auf die Zustände, in denen die Elektronen genügend kinetische Energie besitzen, sich unendlich weit vom Kern zu entfernen. In diesem Falle sind nicht bestimmte Bahnen durch Quantenbedingungen ausgezeichnet, u. diese Zustände schließen sich kontinuierlich den die Seriengrenze emittierenden Zuständen großer Quantenzahl an. Demnach kann ein Elektron gemäß der Frequenzbedingung jeden Energiewert aufnehmen, der größer ist als die Abtrennungsarbeit des Elektrons u. beim Übergang in den gebundenen Zustand die Energiedifferenz als monochromatische Strahlung abgeben. Wegen der Kontinuität dieser Energiebeträge sind auch die aus diesen Vorgängen hervorgehenden, sich der Seriengrenze anschließenden Spektren kontinuierlich. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 430—34. 19/7. [27/3.] Breslau, Physik. Inst. d. Univ.) KYROPOULOS.

**Tycho E. son Aurén**, *Zerstreuung und Absorption harter X-Strahlen in den leichtesten Elementen*. (Philos. Magazine [6] 41. 733—43. Mai. [Februar] 1920. — C. 1921. III. 264.) BYK.

**Arthur H. Compton**, *Die Degradation der  $\gamma$ -Strahlenenergie*. In der Arbeit werden die Natur und die allgemeinen Eigenschaften der sekundären Strahlen, sowie der Mechanismus studiert, durch den vergleichsweise weiche Sekundärstrahlung durch relativ harte Primärstrahlen erregt wird. Nach der Theorie sollten in den



sekundären  $\gamma$ -Strahlen sowohl zerstreute wie Fluoreszenzstrahlung auftreten. Das ist auch bei den Elementen von niedrigem At.-Gew. zu erwarten, da die Streustrahlung wie die Fluoreszenzstrahlung nicht allzu sehr von der Natur des strahlenden Elementes abhängen sollte. Vf. hat experimentell das Verhältnis beider Arten von Strahlungen in den Sekundärstrahlen festgestellt. Dabei erregte eine harte  $\gamma$ -Strahlung in einem Block aus geeignetem Material  $\gamma$ -Sekundärstrahlung, deren Intensität in einer Ionisationskammer gemessen wurde, die durch dicke Pb-Schichten gegen die direkte  $\gamma$ -Strahlung abgeschirmt war. Als Probe für die Anwesenheit von Sekundärstrahlen wurde ein Absorptionsschirm in die sekundäre  $\gamma$ -Strahlung einmal unmittelbar vor die sekundäre  $\gamma$ -Strahlenquelle, das andere Mal vor die Ionisationskammer geschaltet. Das Verhältnis der Strahlungen ist verschieden nach dem Winkel zwischen der Primär- und der Sekundärstrahlung. Bei  $45^\circ$  beträgt der Anteil der Fluoreszenz an der Sekundärstrahlung mindestens 90%. Für die jedenfalls nicht beträchtliche Primärstrahlung innerhalb des Sekundärstrahlenbündels läßt sich eine obere Grenze angeben. Erst bei Winkeln unter  $15^\circ$  läßt sich überhaupt zerstreute Strahlung neben der Fluoreszenzstrahlung mit Sicherheit nachweisen. Nach der Theorie sollte das Verhältnis ein sehr viel günstigeres für die zerstreute Strahlung sein, als Vf. experimentell gefunden hat. Es ist nicht ausgeschlossen, auch auf dem Boden der klassischen Elektrodynamik die Theorie so zu modifizieren, daß sie von den gefundenen Resultaten Rechenschaft gibt, wenn man nur für die Wellenlänge der Primärstrahlung und die Eigenschaften des Elektrons geeignete Annahmen macht. Die Sekundärstrahlen wurden beim Auftreffen der Primärstrahlen auf Al, Fe und Pb erzeugt. Der Betrag an Fluoreszenzstrahlung, der in der M.-Einheit der verschiedenen Strahler erregt wird, soweit er die 0,15 cm Pb vor der Ionisationskammer durchdringt, ist innerhalb eines großen Bereiches von At.-Gew. mit dem At.-Gew. kaum veränderlich. Die Fluoreszenzstrahlung ist bei kleinen Winkeln bedeutend härter als bei rechtem Winkel gegenüber dem Primärstrahl. Die Absorptionskoeffizienten der Fluoreszenzstrahlung von Fe unter  $135^\circ$  wurden untersucht, nachdem die primären Strahlen durch 0,5 cm Pb abfiltriert waren. Die Absorption der Fluoreszenzstrahlung in Pb weist auf eine wesentlich größere Wellenlänge als die der primären  $\gamma$ -Strahlen hin. Der weichste Teil der beobachteten durchdringenden Fluoreszenzstrahlung muß zwischen 0,08 und 0,12 Ångström liegen. Der Fluoreszenzanteil der sekundären Strahlung unterscheidet sich in verschiedenen Beziehungen von den charakteristischen K- und L-Fluoreszenzstrahlungen. Im Gegensatz zu letzteren zeigt er über eine große Reihe von Ordnungszahlen hin eine gleichmäßige Härte. Auch ist er a. in qualitativer wie quantitativer Beziehung nach vorwärts und rückwärts. Die Oszillatoren, denen die hier untersuchte Fluoreszenzstrahlung ihren Ursprung verdankt, scheinen also wesentlich verschieden von denen, die K-, L- und M Strahlung erzeugen. Nach dem Vf. sollen die schnell beweglichen sekundären  $\gamma$ -Strahlteilchen, die im strahlenden Metall durch die primären  $\gamma$ -Strahlen in Freiheit gesetzt werden, bei ihrem Durchgang durch den Strahler die sekundären Strahlen erregen. Danach wären die Fluoreszenzstrahlen mit der sogenannten weißen Strahlung identisch, die in einer Strahlenröhre durch Aufprall der Kathodenstrahlen erzeugt wird. Nimmt man an, daß der Betrag der erregten sekundären Strahlung nur von der Anzahl der Elektronen abhängt, die von den sekundären Strahlen durchsetzt werden, so folgt daraus der experimentelle Befund, daß die sekundäre  $\gamma$ -Strahlung pro Elektron die gleiche für alle Elemente ist. Die größere Zerstreuung der  $\beta$ -Partikel in den schweren Elementen bedeutet dann, daß bei diesen eine relativ größere Zahl von  $\beta$ -Strahlen sich entgegengesetzt dem Primärstrahl bewegt. Danach sollte man erwarten, was der Vers. bestätigt, daß bei großen Winkeln zwischen Primär- und Sekundärstrahl die Fluoreszenzstrahlung der schweren Elemente durchdringender ist als die der leichteren. Eine



Schätzung der relativen Energie der sekundären Strahlen kann durch Integration über eine Kugelfläche für die unter verschiedenen Winkeln zerstreute Intensität erhalten werden. Die Energie der Sekundärstrahlung von Fe, nach ihrer ionisierenden Wrkg. beurteilt, ergibt sich zu 69% der primären Energie. Nach einer Korrektur ermäßigt sich dieser Wert auf 50%. Die Asymmetrie der Strahlung läßt sich durch die Annahme erklären, daß der Radiator, der die Sekundärstrahlen erzeugt, sich mit großer Geschwindigkeit in Richtung des Primärstrahles bewegt. Bei Durchrechnung zeigt sich, daß die erforderliche Geschwindigkeit diese Radiatoren als Elektronen, nicht als ponderable Atome charakterisiert. Es sind hiernach wahrscheinlich die Vibrationen der sekundären Teilchen selbst, die die fluoreszierenden  $\gamma$ -Strahlen erzeugen. Ist diese Auffassung zutreffend, so kann man die Wellenlänge der primären  $\gamma$ -Strahlen von RaC berechnen, die sich zu 0,02 bis 0,03 Ångström ergibt. (Philos. Magazine [6] 41. 749—69. Mai 1921. [24/9. 1920]. Washington, Univ. St. Louis) BYK.

Arthur H. Compton, *Die Wellenlänge harter  $\gamma$ -Strahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 41. 749; vorst. Ref.) Kennt man ungefähr die Wellenlänge der einfallenden sekundären Strahlung, so kann man die der austretenden sekundären Strahlung unter der Annahme berechnen, daß die Wellenlängendifferenz zwischen beiden ein Dopplereffekt ist, der von den die sekundäre Strahlung emittierenden Teilchen herührt. Dann aber ergibt sich die Wellenlänge der primären Strahlen daraus, daß der Absorptionskoeffizient der primären und der austretenden Sekundärstrahlung nahezu der gleiche ist. Diese Betrachtungsweise hat in der vorangehenden Arbeit zu einer Wellenlängenmessung der primären Strahlen geführt. Die neue Methode, die in dieser Arbeit angewandt wird, ersetzt die Beobachtung des von einem regelmäßigen Gitter reflektierten Spektrums, wie ein solches im Krystall vorliegt, durch das Diffraktionsbild, das die individuellen Atome ergeben. Die Entfernung zwischen den einzelnen Banden des letzteren hängt von der Breite der einzelnen Linien ab. Der Vorteil der Methode vor der üblichen liegt darin, daß der Atomdurchmesser weit kleiner ist als der Atomabstand in Krystallen, so daß die tatsächliche Breite einer Diffraktionsbande weit größer als die Entfernung zweier Spektrallinien wird. Während das von einem Gitter reflektierte Spektrum harter  $\gamma$ -Strahlen bei Winkeln unterhalb von  $1/2^\circ$  studiert werden mußte, können Messungen der Atomdiffraktion bei etwa  $10^\circ$  gemacht werden. Für quantitative Messungen mit dieser Methode braucht man den Atomdurchmesser, den man mittels  $\gamma$ -Strahlen bekannter Wellenlänge bestimmen kann. Kann man einen Winkel bestimmen, bei welchem von Pb und Cu zerstreute  $\gamma$ -Strahlen zueinander in dem gleichen Verhältnis stehen, wie bei  $90^\circ$  zerstreute X-Strahlen, so hat man die erforderlichen Daten zur Berechnung der Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlen. Ein Element der Unsicherheit wird in die Best. dadurch eingeführt, daß nach dem Resultat der vorangehenden Unters. nur ein kleiner Teil der sekundären Strahlung wahre zerstreute Strahlung ist; nur unterhalb  $30^\circ$  erhält man eine ausreichende Menge wahrer Sekundärstrahlung. Während von anderer Seite gefunden worden war, daß für Winkel oberhalb  $30^\circ$  das Verhältnis der Sekundärstrahlung von einem Element zu der von einem anderen praktisch unabhängig von der Größe des Winkels ist, ist das nach den Verss. des Vf. über Cu u. Pb für Winkel unterhalb  $30^\circ$  nicht mehr genau der Fall. Für die von ihm benutzten harten primären  $\gamma$ -Strahlen von RaC kommt Vf. nach seiner neuen Methode zu der Wellenlänge 0,037 Ångström. Wenn auch noch einige Unsicherheiten bei der Messung verbleiben, so sind diese doch nicht bedeutend genug, um die Größenordnung der Wellenlänge in Frage zu stellen. (Philos. Magazine [6] 41. 770—77. Mai 1921. [1/12. 1920.] Washington, Univ. St. Louis) BYK.

J. Frederik Corrigan, *Lumineszenz in anorganischen Stoffen*. Übersicht über die Lumineszenzerscheinungen (mit Ausnahme der Fluoreszenz) und die zur



Erklärung der Phosphoreszenz aufgestellten Theorien. (Chem. News 122. 133—36. 24/3.) BÖTTGER.

J. Frederick Corrigan, *Die Aufspeicherung des Lichtes*. (Vgl. Chem. News 122. 133; vorst. Ref.) Es wird ein Überblick über die Entw. unserer Kenntnisse der Phosphoreszenzerscheinungen bis etwa zur Mitte des 18. Jahrhunderts gegeben. (Chem. News 122. 25—27. 21/1.) BÖTTGER.

M. de Broglie, *Über die Corpuscularspektren der Elemente*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 274; C. 1921. III. 448.) Die Versuchsanordnung, die der von ROBINSON und RAWLINSON angewendeten analog war, wird kurz beschrieben. Durch gute Ausnutzung des von einer COOLIDGESchen Röhre ausgehenden Lichtbündels wurden nach nur einstündiger Exposition brauchbare Negative erhalten. Die Spektren zeigen bei allen bisher untersuchten Elementen (vom Zn mit der Ordnungszahl 30 bis zu den seltenen Erden mit der Ordnungszahl 60) einen ähnlichen Bau. Durchläuft man sie im Sinne zunehmender Geschwindigkeiten, so beobachtet man einen breiten Streifen, welcher dem Dublett  $\alpha$  des K-Spektrums entspricht, einen etwas schwächeren Streifen  $\beta$  und eine Emissionsbande, deren ein wenig verstärkter Anfang vielleicht ebenfalls einen Streifen enthält. Die Emissionsbande setzt sich durch eine starke selektive Emission fort und wird auf der Seite der großen Geschwindigkeiten durch eine zwei- oder vielleicht dreimalige plötzliche Abnahme der Intensität abgeschnitten. Das Ende des Spektrums wird durch eine scharfe markierte obere Grenze der Geschwindigkeit hervorgerufen, in ähnlicher Weise wie das Spektrum der X-Strahlen unter den gleichen Umständen endigt. Eine Deutung der aufeinander folgenden Unterbrechungen der Emissionsbande kann nicht gegeben werden. Die Erscheinung, die einem konstanten Werte der Geschwindigkeit entspricht, auch wenn die Magnetfelder verschieden stark sind, sich aber mit dem Strahler ändert und dessen Spektrum folgt, rührt vielleicht von einer selektiven Absorption der Elektronen her. Die Beziehung  $\frac{1}{m} v^2 = h \nu$  ist bis auf einige % sowohl für die Streifen, als für die obere Grenze des kontinuierlichen Spektrums bestätigt. Ob die Anfangsenergie der Elektronen durch ein subtraktives Glied zu vermindern ist, welches die Ausstrahlungsarbeit der Elektronen berücksichtigt, ist noch zweifelhaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 527—29. 28/2.) BÖ.

A. Korn, *Eine mechanische Theorie der Serienspektra*. III. (vgl. Physikal. Ztschr. 20. 401; C. 1920. I. 869.) Nach kurzem Rückblick auf das Ergebnis der beiden früheren Abhandlungen entwickelt der Vf. folgende Vorstellung von der Entstehung der Röntgenstrahlen. Die auf den inneren Atombahnen laufenden negativ elektrischen Teilchen beschreiben kleine Kreise um die Kerne in außerordentlich kleinen Umlaufzeiten. Wenn diese Bahnen durch äußere Störungen ein wenig verändert werden, so entstehen, indem sie in elliptische Bahnen geringer Exzentrizität übergehen, Schwingungen, und diese pflanzen sich im Zwischenmedium als Röntgenstrahlen fort. Vf. zeigt weiter, daß die Dauer dieser Schwingungen in erster Annäherung den Quadraten der Kernmassen umgekehrt proportional ist, und deutet die Wege an, auch die Erfahrung, daß tatsächlich nicht bloß eine Schwingungsdauer, sondern Spektra oder mehrere Spektralserien für die Röntgenstrahlen auftreten, mit seiner Theorie zu umfassen. (Physikal. Ztschr. 22. 148—50. 1/3. 1921. [20/12. 1920].) KYROPOULOS.

L. Vegard, *Über die Erklärung der Röntgenspektren und die Konstitution der Atome*. Bemerkungen an SMEKAL (Physikal. Ztschr. 21. 505; C. 1921. I. 316.) Vf. gibt drei Gleichungen als wesentlichsten Ausdruck seiner Theorie an, und betont deren approximativen Charakter. Hierauf wurden die verschiedenen Möglichkeiten gegenseitiger Koppelung der Elektronen, sowie ihrer Anordnung und Bewegung kurz erörtert und betont, daß eine Entscheidung zwischen den aufgezählten Vor-



stellungen eine Sache der weiteren Forschung ist. (Physikal. Ztschr. 22. 271—74. 1/5. [23/2.] Christiania, Physik. Inst.) KYROPOULOS.

**A. March, Die Röntgenbremsstrahlung.** Der Vf. geht aus von der Erwägung, daß ein die Antikathode treffendes Elektron seine kinetische Energie in einer Reihe von Zusammenstößen verlieren wird, derart, daß ein Geschwindigkeitsverlust nur dann eintritt, wenn es einem Atomkern oder Elektron genügend nabekommt. Vf. nimmt weiter an, um die Existenz der Grenzwellenlänge zu erklären, daß ein getroffenes Atom, wenn überhaupt, die aufgenommene Energie  $E$  als monochromatische Strahlung mit  $\nu = E/h$  aussendet. Hieraus wird die Verteilung der Energie des aufprallenden Elektrons auf die getroffenen Kraftfeldzentren und die von der Antikathode pro sec. in einem bestimmten  $\nu$ -Intervall ausgesandte Energie berechnet. Unter Benutzung von Messungen ULREYS (Physical Review 11. 401) ergibt sich, daß ein mit 50 KV. Geschwindigkeit auftreffendes Elektron seine Energie in durchschnittlich zehn Zusammenstößen verliert. Wegen des Überwiegens der Anzahl der Elektronen über die Anzahl der Kerne im Antikathodenmetall wird diese Stoßzahl von Material nur wenig beeinflußt. Rechnet man mit der Röntgen- und Bremsstrahlung wie mit einer Temperaturstrahlung, so ergibt sich die Wellenlänge der maximalen Intensität nahe übereinstimmend mit der aus den eingangs gemachten Annahmen berechneten. (Physikal. Ztschr. 22. 209—13. 1/4. [7/2].) KYR.

**A. March, Die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum.** Vf. prüft seine (vgl. Physikal. Ztschr. 22. 209; vorst. Ref.) entwickelte Theorie der Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum an den experimentellen Ergebnissen von C. T. ULREY (Physical Review 11. 401) und H. BEHNKENS (Ztschr. f. Physik. 3. 48; O. 1921. I. 554). Vf. hat dort die Formel aufgestellt:

$$K_{\lambda} = C \cdot i N^2 \lambda_0 \cdot c \cdot \frac{N \lambda_0}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda^3},$$

wo  $K_{\lambda}$  die Energie der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $C$  eine von der Antikathode abhängige Konstante,  $i$  die Röhrenstromstärke,  $\lambda_0$  die kürzeste Wellenlänge des Spektrums gemäß der EINSTEIN'schen Formel,  $N$  die Zahl der Zusammenstöße bedeutet, die ein auf die Antikathode prallendes Elektron erfährt, bis es zur Ruhe kommt.  $N$  ist proportional der Wurzel aus der Spannung. Die Formel wird zur Prüfung an ULREY's Resultaten modifiziert, indem nach GLOCKER (Physikal. Ztschr. 19. 66; C. 1918. I. 694) die Absorption der Glaswand des Rohres berücksichtigt wird, und liefert so eine sehr befriedigende Übereinstimmung. Ferner findet Vf. das Resultat von BEHNKENS, daß es für die Energieverteilung im Röntgenspektrum nur einen geringen Unterschied ausmacht, ob die Röhre mit konstanter oder veränderlicher Spannung betrieben wird, bestätigt bei zahlenmäßiger Unters. des Einflusses eines sinusförmigen Spannungsverlaufs auf die Energieverteilung. Die Erklärung hierfür ist der Umstand, daß die Intensität der Strahlung mit sinkender Spannung so rasch abnimmt, daß die kleinen Spannungswerte gegenüber den großen nur wenig zur Geltung kommen. Schließlich wird der Einfluß einer Strahlenfilterung auf Energieverteilung und Lage des Maximums allgemein rechnerisch behandelt. (Ann. der Physik [4] 65. 449—60. 14/7. [20/4.]) WOHL.

**A. March, Die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum.** (Vgl. Ann. der Physik 65. 449; vorst. Ref.) Vf. nimmt an, daß die Wahrscheinlichkeit der Ausstrahlung eines Elektrons, das durch ein auf die Antikathode prallendes Elektron die Energie  $E$  aufgenommen hat, abhängig von  $E$ , als auch von seiner Frequenz  $\nu$  ist, und zwar proportional  $\nu^n$ . In seiner ersten Abhandlung setzte er  $n = 2$ , hier leitet er  $n$  aus dem Vergleich mit der Erfahrung ab. Neu berücksichtigt wird der von WAGNER (Physikal. Ztschr. 21. 921; C. 1921. I. 712) untersuchte „Dopplereffekt“ der Röntgenstrahlen, der mit dem Satz von der Er-



haltung des Impulses begründet wird. Unter Benutzung des SOMMERFELD'schen Gesetzes für die Verteilung einer Strahlung von gegebenem Impuls über die einzelnen Richtungen ergibt sich, daß in Richtung des Impulses das Intensitätsmaximum bei den relativ kürzesten Wellen, in der rückläufigen Richtung bei den längsten Wellen liegt. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen WAGNER's herrscht die größte Strahlungsintensität der Impulsrichtung, die kleinste in rückläufiger; die relativen Intensitätsunterschiede nehmen mit wachsendem  $\lambda$  ab und sind um so bedeutender, je größer  $\lambda_0$ , die kurzwellige Grenze der Strahlung, ist. In der ersten Arbeit wurde  $\lambda_{\max}$  in der transversalen Richtung nach den Vers. von ULREY (Physical Review II. 401. 1918) proportional  $V^{-1/2}$  ( $V$  = Spannung) angenommen. ULREY's Intensitätsmaxima beziehen sich aber auf die durch die Glaswand der Röntgenröhre gefilterte Strahlung. Berechnung der wahren Maxima (vgl. Ann. der Physik loc. cit.) zeigt, daß in  $\lambda_{\max} = a \cdot V^{-p}$  der Exponent  $> 1/2$ , sein muß. Ähnlich wird aus dem Resultat ULREY's, daß die in transversaler Richtung ausgestrahlte Gesamtenergie proportional  $V^2$  ist, geschlossen, daß die ungefilterte Strahlung etwas langsamer als  $V^2$  ansteigt. Unter Annahme nicht ganz sicherer Werte für die Exponenten, aus denen der eingangs erwähnte Exponent von  $v^2$  zu  $n = 1$  bestimmt wird, kommt Vf. zu einer als vorläufig bezeichneten Formel der Energieverteilung, die qualitativ die von ULREY gemessene Verteilung wiedergibt. (Physikal. Ztschr. 22. 429—33. 1/8. [25/6.]) WOHL.

Richard Gans, *Dielektrizitätskonstante und elektrische Doppelbrechung*. Vf. stellte auf Grund der Orientierungshypothese, nach der sich die Molekeln unter dem Einfluß elektrischer Felder richten, eine Theorie der elektrostatischen Polarisation und der elektrischen Doppelbrechung auf, in der die Molekularfelder, die von dem wechselseitigen Einfluß der Teilchen herrühren, maßgebende Berücksichtigung finden, ähnlich wie in der Theorie des Paramagnetismus des Vfs. (Ann. der Physik 50. 163; C. 1916. II. 299). Für das Verhältnis der absoluten Doppelbrechungen folgt der Wert 2, während HIMSTEDT (Ann. der Physik 48. 1061) bei verschiedenen Stoffen 4 gefunden hat. Es werden Formeln für die Dielektrizitäts- und die Kerrkonstante in Abhängigkeit von  $D$  und Temp. entwickelt 1. für den Fall von Molekülen mit anisotroper Bindung ohne feste Momente, 2. für Molekeln mit festen, nicht induzierbaren Momenten, 3. für solche mit fertigen und induzierbaren Momenten bei isotroper Bindung. Der zweite Fall gibt Übereinstimmung mit den neuesten Messungen von BERGHOLM über die Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten, die bisher nur in LUNDBLAT, Unterss. über die Optik der dispergierenden Medien, Upsala, 1920, enthalten sind, und die einen auch durch BORN (Ann. der Physik [4] 55. 177; C. 1918. II. 245) nicht erklärten Gang aufweisen. (Ann. der Physik 64. 481—512. 31/3. 1921. [1/9. 1920.] La Plata Instituto de Fisica.) WOHL.

Héctor Isnardi, *Die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsexponent von Flüssigkeiten*. (Vorläufige Mitteilung, ergänzt und mitgeteilt von RICHARD GANS.) Messungen der DE. von Ä. zwischen  $-180$  u.  $+160^\circ$  ergaben, daß die LORENTZ-LORENZ'sche Formel der Temperaturabhängigkeit der DE. nicht annähernd Rechnung trägt, u. daß auch die DEBYE'sche Theorie (Physikal. Ztschr. 13. 97; C. 1917. I. 872) versagt. Es wird eine Formel von GANS, welche die Wechselwrkg. der Teilchen untereinander berücksichtigt, angegeben u. kurz diskutiert. Diese Theorie wird mit Hilfe der Messungen des Vfs., ferner durch Berechnung der DE. des dampfförmigen Ä. u. Vergleich mit Messungen BÄDEKERS geprüft. Weiter werden der Temperaturkoeffizient des Brechungsexponenten aus der Dichteänderung, der Brechungsexponent für Ätherdampf aus dem der Fl., sowie einige molekulare Konstanten berechnet und in befriedigender Übereinstimmung mit Messungen gefunden. (Physikal. Ztschr. 22. 230—33. 15/4. 1921. [5/12. 1920.] La Plata, Inst. de fisic.) KYROPOULOS.



**W. Dentschmann**, *Dichte und spezifische Drehung von Flüssigkeitsgemischen mit einer optisch aktiven Komponente.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 95. 385; C.1920. III. 878). Es wird der Spezialfall behandelt, daß ein aktiver Körper in Lsg. nach dem Massenwirkungsgesetz Doppelmoleküle bildet, während das Lösungsmittel sich weder an sich selbst, noch, an den aktiven Stoff assoziiert. Dieser Fall liegt bei dem von H. LANDOLT (LIEBIGS Ann. 189. 312) untersuchten Gemisch *l-Terpenindl-Benzol* vor, wie die von der Theorie geforderte Konstanz von  $\Delta V: \Delta \alpha$  (Volum- und Drehungsänderung vor und nach dem Mischen) beweist. Aus den Experimentalzahlen wird die Massenwirkungskonstante der aktiven Doppelmolekülbildung zu  $K_{10} = 0,535$  entsprechend einer Assoziation von 44% berechnet, und mit ihrer Hilfe lassen sich die Volum- und Drehungsänderungen für beliebige Konz. angeben. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Zahlen ist befriedigend, doch scheint die geringe B. einer weiteren Verb. nicht berücksichtigt zu sein. Schließlich werden die spez. Volumina und Drehungen der Mono- und Bimole berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 428—36. 23/12. [30/9.] Charlottenburg, Techn. Hochschule.)

WOHL.

**Mario Basto Wagner**, *Thermodynamik der Mischungen. IV. Teil.* (III. Teil, Ztschr. f. physik. Ch. 95. 37; C. 1920. III. 574). Vf. leitet aus der ersten Grundannahme der NEERNSTschen Theorie der Gasentartung ab, daß  $C_p$  und  $C_v$  eines entarteten Gases um so kleiner sind, je größer die Dichte. Bisher hatte Vf. die Benutzung einer Zustandsgleichung vermieden und an deren Stelle die Mischungswärme eingeführt. Zur Behandlung binärer Fl.-Gassysteme, deren Dampfphase nicht den Gasregeln gehorcht, wird nun die VAN DER WAALSsche Gleichung für die reinen Stoffe herangezogen. Ferner werden Methoden angegeben zur Berechnung des Dampfdrucks fester Stoffe aus dem der metastabilen fl. Modifikation bei gleicher Temp., einmal unter Benutzung der Schmelzwärme, einmal der Löslichkeit. Schließlich werden die Beziehungen von Schmelzwärme, Schmelztemp. u. Löslichkeit bei folgenden Systemen behandelt: Ideale physikalische binäre fl. Mischung neben einem einheitlichen festen Bodenkörper, neben einer festen Phase von den Eigenschaften der fl., und eine nichtideale physikalische binäre fl. Phase neben einem einheitlichen festen Bodenkörper. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 287 bis 311. 4/12. [11/8. 1920.] Lissabon.)

WOHL.

**William Crookes**, *Wärmeabsorption durch Lösungen.* Verss., eine Lsg. zu finden, welche hinreichend Wärme absorbiert, um eine Beschädigung mkr. Objekte, die sich im Brennpunkt der Linse eines Projektionsapparates befinden, auch bei intensiver Belichtung durch den elektrischen Lichtbogen zu verhindern, ergaben, daß sich dazu am besten eine verd. Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  eignet, während dest. W. und die Lsg. von Alaun zur Heratellung des Wärmeschirmes sehr wenig brauchbar ist. Eine Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Unze (ungefähr 14 g)  $\text{CuSO}_4$  im Liter reicht für den angegebenen Zweck hin, da das hindurchtretende Licht nicht störend gefärbt ist. (Chem. News 123. 81. 12/8. Laboratory at Kensington Park Gardens.)

BÖTTGER.

**J. Koenigsberger und A. Rüttenauer**, *Über negative Kanalstrahlen und die Umladung im Gasgemisch.* Auf Grund eines früheren Ansatzes (Verh. Frbg. Natur. Ges. Juli 1911) wird eine Theorie zur Beschreibung der Umladung wechselnd neutraler, positiver und negativer Kanalstrahlkatode in einheitlichen und gemischten Gasen aufgestellt. Weiter wurde der Einfluß des Hg-Dampfes auf die B. der negativen O- und H-Strahlen und damit das Mischungsverhältnis zwischen positiven u. negativen Teilchen untersucht. Aus Beobachtungen an  $\text{H}_2$ -Hg-Gasgemischen wurden die Umladungsfunktionen für  $\text{H}_-$ ,  $\text{H}_+$  und  $\text{H}_0$  in reinem  $\text{H}_2$  und Hg-Dampf berechnet und mit der Theorie verglichen. Diese Funktionen wurden mit den Weglängen verglichen, die sich für neutrale Atome aus der Gastheorie und für langsame Ionen aus der Theorie von LANGEVIN nach REINGANUM berechnen. Es ist



daraus zu schließen, daß das neutrale Kanalstrahlatom einen größeren Radius hat, als der einquantigen Bahn entspricht. Das negative  $H^-$ -Ion verliert leichter ein Elektron als das neutrale Hg-Atom. Negatives H, wurde nicht beobachtet. Das Hg-Atom verkleinert stark die freie Weglänge der  $H_+$ -Kanalstrahlen. Den Grund dieser starken Influenzierung sehen die Vf. in dem metallischen Charakter des Hg-Atoms. (Physikal. Ztschr. 22. 193—200. 1/4. 1921. [9/12. 1920]) KYROPOULOS.

**M. Born**, *Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik*. I. Der Vf. weist darauf hin, daß die in der klassischen Thermodynamik gebräuchlichen Methoden zur Ableitung der Grundsätze völlig von den sonst in der theoretischen Physik üblichen abweichen. Indessen ist auch für die Thermodynamik die Trennung des physikalischen Inhalts von der mathematischen Form von C. CARATHÉODORY vollzogen worden (Math. Annal. 67. 355). Der Vf. unternimmt es, die Grundgedanken dieser abstrakt und allgemein gehaltenen Abhandlung wegen ihrer Vorteile für Unterricht und Verständnis in einfacher Weise darzustellen. Über die Definition der adiabatischen und der wärmedurchlässigen Scheidewand wird zur empirischen Temp. und Zustandsgleichung geführt. Ohne Einführung des Begriffs der Wärmemenge wird aus den JOULE'schen Verss. der I. Hauptsatz abgeleitet als Ergebnis einer adiabatischen Zustandsänderung und hierauf die Definition der Wärmemenge gegründet. Hierauf werden quasistatische (reversible) Zustandsänderungen betrachtet, was unter Beschränkung auf adiabatische Zustandsänderungen zur Aufstellung des I. Hauptsatzes in der Form einer PFAFF'schen Differentialgleichung führt. II. Entwicklung der Theorie der PFAFF'schen Differentialgleichungen und Darlegung ihrer geometrischen Bedeutung; Entwicklung des II. Hauptsatzes der Thermodynamik vorerst in der Form von CLAUSIUS-THOMSON. — III. Schluß. Mit Hilfe der allgemeineren Formulierung des Erfahrungsprinzips von der Unmöglichkeit gewisser Prozesse und des früher bewiesenen Satzes über PFAFF'sche Differentialgleichungen wird ohne neue physikalische Überlegungen der II. Hauptsatz abgeleitet. Darauf fußend werden irreversible Zustandsänderungen behandelt und zum Schluß die ganze Betrachtungsweise noch an einigen Beispielen erläutert. (Physikal. Ztschr. 22. 218—24. 1/4. 249—54. 15/4. 282—86. 1/5. 1921; [25/11. 1920].) KYROPOULOS.

**Hermann Schüler**, *Über Potentialgefälle in Gasentladungsröhren*. (Vorläufige Mitteilung). Vf. beobachtete die Entladungserscheinungen bei verschiedenen  $H_2$ -Drucken an Al- und Fe-Elektroden und maß mittels einer Sonde an verschiedenen Stellen des Entladungsraumes Potentiale. Es ergab sich, daß der normale Kathodenfall als die Energie definiert ist, die nötig ist, positive Ionen aus der negativen Glimmschicht so an die Kathode zu bringen, daß sie im Dunkelraum das Entladungsgas ionisieren und so die Elektronen für die selbständige Entladung schaffen. Weiter ergaben sich einfache Beziehungen zwischen den Ionisierungsspannungen des Gases, dem Verhältnis der freien Weglänge des Elektrons zur freien Weglänge des Gasmoleküls und dem normalen Kathoden- und Anodenfall. Es wurden ferner je zwei verschiedene Entladungsformen für  $H_2$  an Al, bezw. Fe festgestellt und unter Umständen die Gesamtspannung an dem Rohre gleich dem Kathodenfall gefunden. Mit fortschreitender Reinheit des Gases streben die Glimmentladungen der Einstellung ganz bestimmter Entladungspotentiale zu. Bei  $H_2$  wurden Doppeldunkelräume gefunden. Die Potentialgefälle an den Elektroden scheinen nur von der Natur des Gases abzuhängen. (Physikal. Ztschr. 22. 264—68. 1/5. [2/3.] Tübingen, Physik. Inst.) KYROPOULOS.

**Wilder D. Bancroft**, *Kontaktkatalyse. III. Vergiftungserscheinungen*. (II. vgl. Journ. Physical Chem. 21. 644; C. 1921. III. 763) Die kritische Betrachtung der in der Literatur sich findenden Angaben über die Vergiftung der Katalysatoren, die schon FARADAY bekannt gewesen ist (Experimental Researches on Electricity I.



165. 1830), führt Vf. zu den nachstehenden Schlußfolgerungen: Da die Katalyse eine Adsorptionserscheinung ist, so bewirkt unter sonst gleichen Umständen die Abnahme der Adsorption eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine derartige Abnahme der Adsorption kann durch die Ggw. eines festen Katalysators oder durch eine dünne Schicht eines festen, fl. oder gasförmigen Körpers herbeigeführt werden. So verhindern äußerst geringe Mengen Fett die Aufnahme von  $H_2$  durch Pt, und CO verringert die katalytische Wrkg. von Pt auf Knallgas, während es selbst langsam oxydiert wird. CO wird vom Pt hartnäckig zurückgehalten und zerstört die katalytische Wrkg. des Pt auf das Gemisch von  $H_2$  und  $C_2H_4$ , deshalb, weil es die Adsorption dieser Gase durch Pt herabsetzt; direkte Messungen dafür liegen allerdings nicht vor. Die Ggw. der Reaktionsprodd. vermindert die Diffusionsgeschwindigkeit der wirksamen Stoffe zum Katalysator, und außerdem setzen sie deren Adsorption herab; deshalb verringern sie die Reaktionsgeschwindigkeit, falls sie nicht entfernt werden. Durch die Ggw. von KOH wird aus diesem Grunde die Rk. zwischen CO und  $O_2$  beschleunigt, und  $SO_2$  verringert die Geschwindigkeit, mit der sich  $SO_2$  u.  $O_2$  verbinden. Wenn einer der reagierenden Stoffe die Adsorption des anderen sehr stark herabsetzt, so verringert ein Überschuß des ersteren die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Katalyse eines Gemisches von CO und  $O_2$  durch Quarzglas vergrößert die Zunahme der Konz. des  $O_2$  die Reaktionsgeschwindigkeit, während sie durch eine Zunahme der Konz. des CO verkleinert wird. Die Katalyse des  $H_2O_2$  ist die Folge einer selektiven Adsorption; deshalb liegt kein Grund vor, weshalb derselbe Stoff sowohl das Pt, als die Hämase bis zu demselben Betrag vergiften sollte; anderenfalls ist auch nicht ersichtlich, weshalb nicht in beiden Fällen ein gewisser Parallelismus vorhanden sein sollte, der tatsächlich nachgewiesen worden ist. Wird ein kolloidales Metall durch Zusatz von Gelatine oder von anderen Stoffen in Suspension gehalten, so kann der Stabilisator die Adsorption und infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern. Ist die von dem Stabilisator hervorgebrachte verzögernde Wrkg. größer als die von der Vergrößerung der Oberfläche herrührende beschleunigende Wrkg., so kann das stabilisierte kolloidale Metall weniger wirksam sein als das pulverisierte, nicht durch einen Stabilisator gehemmte. Die Wrkg. des  $Hg(CN)_2$  und anderer Stoffe bei der Verringerung der elektrolytischen Oxydation von  $Na_2S_2O_3$  rührt wahrscheinlich zum Teil daher, daß diese Stoffe die Adsorption des Thiosulfats an der Anode vermindern. Die von den Fluor- und anderen Ionen hervorgebrachte Erhöhung der anodischen Überspannung rührt unzweifelhaft daher, daß sie die katalytische Wrkg. der Anode auf die Rk.  $2O \rightarrow O_2$  verringern. Die Erhöhung der Überspannung an der Kathode könnte unzweifelhaft durch eine passend angesäuerte Lsg. von  $ZnSO_4$  oder  $CdSO_4$  hervorgebracht werden. Möglicherweise ist der Zusatz von Cu-Salzen bei der elektrolytischen Best. von Nitraten dem Zusatz von Chloriden oder Fluoriden bei der elektrolytischen B. von Persulfaten analog. (Journ. Physical Chem. 21. 734—75. Dez. 1917. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Wilder D. Bancroft, *Kontaktkatalyse. IV. Falsche Gleichgewichte.* (III. vgl. Journ. Physical Chem. 21. 734; vorst. Ref.) Auf Grund der in der Literatur vorliegenden Angaben läßt sich folgendes feststellen: Wird eines der Reaktionsprodd. durch den Katalysator hinreichend stark adsorbiert, so ruft es dessen Vergiftung hervor, die, falls sie hinreichend stark ist, die Rk. zum Stillstand bringt. In diesem Fall hängt das scheinbare Gleichgewicht von der M. des Katalysators ab, und falls diese M. konstant ist, treten bei der Vergiftung des Katalysators in der angegebenen Weise diejenigen Zustände ein, die DUHEM als falsche Gleichgewichte bezeichnet hat. Aus den Verss. von PÉLABON (1895—1898) und von BODENSTEIN (1899) ist zu folgern, daß geschmolzenes Se ein Katalysator für die Rk. zwischen Se u.  $H_2$  ist, der durch  $H_2Se$  vergiftet wird, und daß dasselbe für die Rk.  $H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$  gilt



Die Unstimmigkeiten zwischen den von den beiden Forschern erhaltenen Ergebnissen rühren vielleicht daher, daß die von BODENSTEIN angewandten Mengen S und Se verhältnismäßig größer waren, als die von PÉLABON angewandten. Durch Änderung der Mengen des Katalysators, die vergiftet werden können, kann man alle falschen Gleichgewichte von dem Zustand an, bei dem keine Rk. stattfindet, bis zum Eintritt des umkehrbaren Gleichgewichtes erhalten. Die im vorstehenden entwickelte Theorie der falschen Gleichgewichte ist mit allen thermodynamischen Beziehungen in Übereinstimmung. Auch bei Enzymrkk. treten falsche Gleichgewichte auf, da sie ebenfalls oftmals nur bei Ggw. eines großen Überschlusses des Enzyms bis zu Ende verlaufen. In vielen Fällen vermindert die Ggw. der Reaktionsprodd. die Geschwindigkeit der Enzymrkk., obwohl die Rk. praktisch nicht umkehrbar ist. (Journ. Physical Chem. 22. 22—43. Jan. 1918. Boston. CORNELL Univ.) BÖTTGER.

## B. Anorganische Chemie.

R. Bär und F. Luhsinger, *Über die Bestimmung der Dichte und Ladung von Selenpartikeln*. Die Vff. haben nach der MILLIKANSchen Methode bei variablen Gasdrucken Se-Teilchen im elektrischen Felde beobachtet. Aus den Messungen konnten sie die Teilchenladung, sowie eine Konstante des STOKES-CUNNINGHAMschen Widerstandsgesetzes berechnen. Die Berechnungen ergaben, daß die Methode so lange den richtigen Wert für die Ladung des Elektrons liefert, als ihre Grundannahmen, das STOKES-CUNNINGHAMsche Widerstandsgesetz und die Kugelform der Teilchen bei bekannter D., zutreffen. Bei Se-Teilchen, in N durch Verdampfung erzeugt, ist dies bis herab zum Teilchenradius von etwa  $3,5 \cdot 10^{-3}$  cm meist der Fall. Mit abnehmendem Radius erhält man Unterschreitungen von  $e$  und abnorme Werte der vorerwähnten Konstanten, die zeigen, daß das STOKES-CUNNINGHAMsche Gesetz nicht mehr gilt. (Physikal. Ztschr. 22. 225—30. 15/4. [22/2.] Zürich, Physik. Inst. d. Univ.) KYROPOULOS.

Julius Meyer und Hanns Moldenhauer, *Die Darstellung der Selenensäure*. Die Darst. von Selenensäure durch Einw. von Cl auf selenige Säure scheidet an dem reduzierenden Verb. der entstehenden HCl. Ein Chlorierungsvers. in Ggw. von Bleinitrat in stark salpetersaurer Lsg. ergab die B. beträchtlicher Mengen von Bleiselenat. Durch Pb wird der entstehende HCl entfernt, und die gebildete Selenensäure aus dem Gleichgewicht herausgenommen. Auch die stärkste HNO<sub>3</sub> oxydiert HCl nicht genügend fort. Aber HClO<sub>3</sub> ist erheblich besser zur Oxydation geeignet. Mit HClO<sub>3</sub> gelingt es glatt Selen, und Selendioxyd quantitativ zu Selenensäure zu oxydieren. Die auftretende Überchlorsäure ist flüchtiger als Selenensäure und kann aus ihr abdestilliert werden. Um an HClO<sub>3</sub> zu sparen, kann man Se erst mit HNO<sub>3</sub> zu seleniger Säure oxydieren und diese in der salpetersauren Lsg. mit HClO<sub>3</sub> versetzen. Das im Original ausführlich beschriebene Verf. ermöglicht die Darst. größerer Mengen reiner Selenensäure. (Ztschr. f. angew. u. allg. Ch. 118. 193—200. 27/4. [15/1.] Breslau, Chem. Inst. d. Univ., Anorg. Abt.) JUNG.

W. S. Gripenberg, *Einwirkung der Temperatur auf die Gestalt der Oberflächenschichten beim krystallinischen Selen*. Vf. ließ Se bei 100° zwischen Glasplatten krystallisieren und beobachtete bei der Abkühlung ein Unoben(Körnig)werden der vorher hochglänzenden Oberfläche. Die Erscheinung scheint beim Wiedererwärmen wieder zu verschwinden. (Physikal. Ztschr. 22. 281. 1/5. [3/3.] Helsingfors) KYROPOULOS.

M. A. Damons, *Über das Hyperjodid des Tellurs TeJ<sub>3</sub>. Ein Beitrag zum Studium des Systems Jod-Tellur*. Das Vorhandensein der von BERZELIUS beschriebenen Verb. TeJ<sub>3</sub> wird sowohl von HAMPE (Chem.-Ztg. 12. 122. [1888]), wie auch von OLIVARI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [2] 18. 384; C. 1910. I. 408)



zugegeben, von JAEGER u. MENKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 77. 282; C. 1912. II. 2020) und WRIGHT (Journ. Chem. Soc. London 107. 1527; C. 1916. I. 241) dagegen bestritten. Vf. wählt zur Unters. des Systems Jod-Tellur den Weg der thermischen Analyse und arbeitet in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre und unter steter Bewegung des Reaktionsgemisches. Wie JAEGER u. MENKE findet auch er nur eine gut definierte Jod-Tellurverb., das TeJ<sub>2</sub>. Die Erstarrungskurve einer Schmelze von der Zus. TeJ<sub>2</sub> zeigt, daß der Körper TeJ<sub>2</sub> nicht den Charakter einer Verb. hat, sondern eine Mischung des Tetrajodürs und der festen Lsg. des Tetrajodür in Tellur darstellt. In Jod ist das Tetrajodür fast unl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1140—43. 6/12. 1920.)

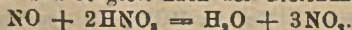
BREHMER.

Camille Matignon, *Wirkung des Jods auf verschiedene Metalle bei gewöhnlicher Temperatur. Verfahren zum Nachweis des Chlors in der Atmosphäre.* Legt man auf ein Stück Ag-Folie einen kleinen Jodkristall, so wandelt sich das Metall stetig in ein leicht zerreibliches Blättchen von gelbem AgJ um, welches unter der Wrkg. der geringsten mechanischen Erschütterung in Staub zerfällt. Aus der Zunahme des Radius des kleinen Kreises von AgJ, der den Jodkristall während der Umwandlung umgibt, folgt deren Geschwindigkeit zu mehr als 0,15 mm/1 Minute, so daß ein Blättchen von der Dicke 3  $\mu$  in etwa 1 Sek. in AgJ umgewandelt wird. Dünne Blättchen von Messing und Cu werden in gleicher Weise in CuJ und ZnJ<sub>2</sub>, bzw. nur in luftbeständiges CuJ umgewandelt. Beim Messing ist die Umwandlungsgeschwindigkeit ungefähr so groß wie beim Ag. Al-Blättchen werden an der Berührungsstelle mit dem Jodkristall durchbohrt, die Umwandlung schreitet jedoch langsam fort. Zn-Blättchen geben schnell Tröpfchen von ZnJ<sub>2</sub>; ebenso verhalten sich Cd, Mg und Ca.

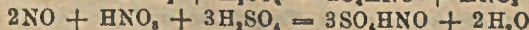
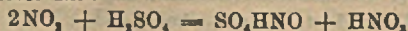
Vf. hat das Verh. des Ag zum Nachweis des Cl<sub>2</sub> in der atmosphärischen Luft und zur Konstruktion eines Warnapparates benutzt. Auf einen schmalen Streifen von Ag-Folie wird parallel den Schmalseiten eine dünne Schicht von KJ gebracht und der Streifen in einen Stromkreis eingeschaltet. Bei Ggw. von Cl<sub>2</sub> scheidet sich J<sub>2</sub> aus, welches das Ag sogleich in nicht leitendes AgJ umwandelt, so daß der Strom unterbrochen wird. Die auf den Nullpunkt zurückgehende Galvanometer-nadel schließt dann einen zweiten Stromkreis, in den ein Lätewerk eingeschaltet ist. PbJ<sub>2</sub> und HgJ<sub>2</sub> verhalten sich wie KJ. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 532—34. 28/2.)

BÖTTGER.

A. Sanfourche, *Über die Absorption der Stickoxyde durch Salpetersäure und Schwefelsäure.* Eine Salpeterschwefelsäure mit 7,54% HNO<sub>3</sub> absorbiert reines NO nur sehr langsam und unvollständig. Bei 100° verläuft die Rk. rascher, aber ein Teil der HNO<sub>3</sub> verdampft und reagiert nach der Gleichung:



Die Absorption des Gemisches NO + NO<sub>2</sub> in Salpeterschwefelsäure oder in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft mit 12—15 facher Geschwindigkeit. Infolgedessen kann die LUNGEsche Formulierung dieser Rk.:



nicht richtig sein. Es reagiert vielmehr ausschließlich N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das nach Maßgabe des Verbrauchs nachgebildet wird: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2SO<sub>2</sub>HNO + H<sub>2</sub>O. Die ausschließliche B. von Salpetrigsäurederivaten bei der Einw. nitrosen Gase auf HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O oder Alkalien findet so ihre einfache Erklärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1573—76. 20/6\*.)

RICHTER.

H. Pick, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Klemenc über: „Das Verhalten einer unangreifbaren Elektrode in dem zum Gleichgewicht führenden Vorgang 3HNO<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  2NO + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.* Die von KLEMENC (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 110; C. 1921. III. 592) durch Rechnung gefundenen Potentialbeziehungen sind



mangelhaft begründet und werden zu irrtümlichen Folgerungen verwendet. Dagegen stehen die von ihm ausgeführten Messungen des Potentials einer unangreifbaren Elektrode in Lsgg. von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}$  mit den älteren Messungen von LEWIS und EDGAR nicht unbedingt im Widerspruch, was sich daraus ergibt, daß die Energiebeziehungen, die Vf. aus den Angaben der zuletzt genannten Forscher hergeleitet hat, durch jene Messungen eher bestätigt als widerlegt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 369—71. 1/8 [April]. Berlin-Dahlem.) BÖTTGER.

Hugo Fricke und Theodor Lyman, *Das Spektrum des Heliums im äußersten Ultraviolett*. Die Unters. ist durch die Entdeckung eines Resonanzpotentials in He veranlaßt worden, das einer Wellenlänge von etwa 600 Ångström entspricht. Die experimentelle Anordnung wurde dadurch verbessert, daß bei Benutzung eines Vakuumpektrographen mit einem Gitter von 20 cm Krümmungsradius die Gasabsorption wesentlich herabgesetzt wurde, und durch Verwendung eines kontinuierlichen Gasstromes im Entladungsrohr, der die Verunreinigungsgefahr verminderte. Bei dieser Apparatur wurde eine ziemlich starke Linie bei 585 Ångström gefunden, deren Existenz mit Hilfe des Vakuumgitterspektrographen von 97 cm Krümmungsradius bestätigt wurde. Das zu dieser Linie gehörige Resonanzpotential von 21,2 Volt stimmt mit dem von anderer Seite experimentell gefundenen überein. (Philos. Magazine [6] 41. 814—17. Mai 1921. [Dezember 1920.] HARVARD Univ. JEFFERSON Physical Lab) BYK.

Joh. Pinnow, *Über die Umsetzung von Calciumphosphat mit Natriummono- und -dicarbonat*. Die Rk. zwischen  $\text{CaHPO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bzw. zwischen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{CaCO}_3$  geht bei genügendem Basenüberschuß weiter bis zur ausschließlichen B. von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , wenn durch Einleiten von Wasserdampf für energische Entfernung der Kohlensäure gesorgt wird. Die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure nimmt im allgemeinen mit steigender Verdünnung zu infolge der weiter fortgeschrittenen Hydrolyse des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aus der Zus. der Lsgg. ergibt sich, daß bei gleichem Verhältnis der Reaktionskomponenten mit steigender Konz. auch der ursprüngliche Gehalt des Bodenkörpers an  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zunimmt, wenn auch beim Auswaschen ein Teil des Na-Salzes wieder entfernt werden mag. Die Darst. von Na-freiem  $\text{CaHPO}_4$  und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dürfte bei Ggw. von Na Salzen kaum möglich sein. Der Phosphorsäuregehalt des Bodenkörpers und derjenige der Lsg. beeinflussen den Kohlensäuregehalt von Lsg. und Bodenkörper nur indirekt. Der Phosphorsäuregehalt des Bodenkörpers schwankte bei den Verss. innerhalb ziemlich enger Grenzen u. unterschritt selbst bei wiederholter Anwendung kaltgesättigter Sodalg. nicht 30%, der Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  überschritt dabei nicht 22%. Eine vollständige Trennung von Phosphorsäure und Kalk durch Kochen mit Sodalg. ist somit unmöglich. Der Kohlensäuregehalt des Bodenkörpers wird bestimmt durch denjenigen der Lsg., bevor in dieser das  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  überwiegt oder gar Kaustifizierung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingesetzt hat, und ist anscheinend dem ionisierten Anteil der Kohlensäure proportional. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 309—20. 1/7. Bremen, Chem. Staatslab.) BÖ.

A. Bontario und M. Vuillaume, *Ausflockung des kolloidalen Arsentrisulfids*. *Einfluß der Verdünnung und der Menge der Elektrolyten*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1293; C. 1921. III. 813.) 25 ccm einer kolloidalen Lsg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  werden auf  $\nu$  ccm reduziert und mit  $(100 - \nu)$  ccm der Lsg. eines Elektrolyten ( $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) versetzt, in denen immer dieselbe Menge dieses Elektrolyten enthalten ist. Man erhält 100 ccm eines Gemisches mit gleichbleibendem Gehalt an Kolloid und an Elektrolyt. Trotzdem schwankt die Geschwindigkeit der Ausflockung innerhalb weiter Grenzen mit dem Volumen  $(100 - \nu)$  ccm der Elektrolytlsg.; sie nimmt mit wachsendem Volumen zunächst ab, um einem Grenzwert zuzustreben, wenn die Verd. des Elektrolyten einen bestimmten Wert erreicht. Um die Ausflockungsgeschwindigkeiten durch verschiedene Elektrolyte miteinander zu ver-



gleichem, ist es unbedingt erforderlich, so verd. Lsgg. von ihnen anzuwenden, daß die Grenzkurve erreicht wird. Ist die in  $(100 - \nu)$  cem der Lsg. des Elektrolyten enthaltene Menge des Elektrolyten verschieden, während die in 100 cem enthaltene Menge des Kolloids dieselbe bleibt, so nimmt stets die Geschwindigkeit der Ausflockung mit der Menge des Elektrolyten zu. — Der Absorptionskoeffizient wächst schneller als die Konz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 229—32. Juli. [25/7.\*] B6.

**A. Ogg**, *Die Kristallstruktur von Antimon und Wismut*. Mittels BRAGGScher Reflexionsmethode an natürlichen Kristallflächen von Sb ausgeführte Röntgenaufnahmen hatten bereits gezeigt, daß eine deformierte Diamantkristallstruktur den beobachteten Werten nicht genügte. Mit Rücksicht auf die Unterss. von JAMES und TUNSTALL (Philos. Magazine 40. 233; C. 1920. III. 813) bestanden im Verhältnis der Intensitäten der Spektre erster und zweiter Ordnung an  $\{111\}$  noch Unstimmigkeiten, die für die Berechnung der Ebenenabstände wesentlich waren. Die Messungen wurden daher für Sb wiederholt und bestätigten das früher gefundene Intensitätsverhältnis. — Es ergeben sich für das Elementarrhomboeder (von der Kantenlänge 6,20 Å) 8 Atome, d. h. die Struktur ist die zweier sich durchdringender flächenzentrierter Gitter (vgl. JAMES, nachsteb. Ref.); kürzester Atomabstand 2,92 Å. Auch für Bi wurden analoge Aufnahmen gemacht. Bei D. 9,80 ergeben sich ebenfalls 8 Atome im Elementarrhomboeder von 6,52 Å Kantenlänge. Die Struktur ist offenbar der des Sb analog. Genaue Ebenenlagen konnten hier nicht ermittelt werden, da die Spektre schwach waren. (Philos. Magazine 42. 163—66. Juli) SPA.

**B. W. James**, *Die Kristallstruktur von Wismut*. (Vgl. Ogg, Philos. Magazine 42. 163; vorst. Ref.) Wie zu erwarten, wurde die Struktur von Bi der des Sb völlig analog gefunden. Die Beobachtungen wurden mittels Röntgenspektrometer und  $K_{\alpha}$ -Strahlung einer Coolidgeöhre mit Rhodiumantikathode ausgeführt. Spektre von  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{11\bar{1}\}$  Flächen wurden geprüft. Der für die benutzte Strahlung hohe Absorptionskoeffizient von Bi bedingt schwache Spektre. Die zugrunde liegende Struktur ist die eines flächenzentrierten Gitters. Aus dem Glanzwinkel des Spektrums erster Ordnung an  $\{100\}$  ergibt sich die Elementarrhomboederkantenlänge zu 6,56 Å. Die Struktureinheit enthält 8 Atome, also liegen 2 flächenzentrierte Gitter zugrunde. Die Atome müssen dabei aber sehr nahe in die Anordnung eines einfach rhomboedrischen Gitters kommen, dessen Elementarrhomboederkante 3,28 Å beträgt. Symmetriebeziehungen zeigen, daß die Atome des zweiten Gitters auf den langen Rhomboederdiagonalen (parallel der trigonalen Achse) jedes der acht Teilrhomboeder des flächenzentrierten Grundgitters liegen, und zwar um 0,052 von deren Länge aus der Ecke der kleinen Teilrhomboeder alle nach derselben Richtung verschoben. Da die Länge der Diagonale eines der 8 Teilrhomboeder 5,92 Å beträgt, ist die Verschiebung gleich 0,307 Å mit einer Unsicherheit von 0,065 Å. — Der kleinste Atomabstand, „Atomdurchmesser“ im Sinne von BRAGG (Philos. Magazine 40. 169; C. 1920. III. 805), wird zu 3,11 Å für Bi, zu 2,87 Å für Sb gefunden. (Philos. Magazine 42. 193—96 Juli. [22/4.] Manchester.) SPA.

**Siegmar Münch**, *Zur Frage der Verflüssigung des Kohlenstoffs*. Ein 5 cm langes Graphitstäbchen von 50 qmm Querschnitt ist zwischen zwei mit Stromzuführungen verbundenen Kohlestäben aus reinstem Graphit, von denen der eine in einer Führung horizontal verschoben werden kann, eingeklemmt. Beim Hindurchleiten von etwa 800 Amp. wird das Graphitstäbchen plastisch und kann gebogen werden wie ein glühender eiserner Nagel. Bei weiterer Steigerung der Temp. brennt das Stäbchen durch. Wird aber gleichzeitig in der Längsrichtung ein genügend starker Druck ausgeübt, so daß die durchgeschmolzenen Enden stets in guter Berührung bleiben, so schmilzt das Stäbchen mit großer Geschwindigkeit zusammen. Befindet sich vor dem als Anode dienenden Kohlestab ein Graphitring, in dessen Achse das Stäbchen verläuft, und dessen Innenfläche unterhalb des



Stäbchens ein Näpfchen zur Aufnahme des fl. Kohlenstoffs besitzt, so läuft der geschmolzene Graphit in ihm zusammen. Die Oberfläche des erstarrten Schmelz-gutes ist metallglänzend. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 367—68. 1/8. [Mai.] Wolfen.) BÖ.

Eugen Ryschkewitsch, *Verflüssigung des Kohlenstoffs* (vgl. MÜNCH, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 367; vgl. vorst. Ref.). Vf. findet seine eigenen Versuchsergebnisse durch diejenigen bestätigt, über die vorstehend berichtet wurde, vermißt aber die analytischen Daten und die photographischen Abbildungen der erstarrten Graphit-tröpfchen. Er weist den ihm gemachten Vorwurf, den von O. LUMMER erhaltenen Versuchsergebnissen in seiner eigenen Arbeit (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 57; C. 1921. III. 453) eine unwissenschaftliche Deutung gegeben zu haben, entschieden zurück. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 368—69. [25/6.] Kropfmühl.) BÖTTGER.

A. Ll. Hughes, *Dissoziation von Wasserstoff und Stickstoff durch Elektronen-stöße*. Da nach LANGMUIR zur Dissoziation eines Grammmoleküls  $H_2$ , 84 000 cal. erforderlich sind, was, bezogen auf ein wahres Molekül, der Energie entspricht, die ein Elektron beim Fall durch eine Potentialdifferenz von 3,6 Volt anhäuft, so versucht Vf.,  $H_2$ -Moleküle durch direkten Stoß von Elektronen mit einer derartigen Energie zu dissoziieren. Elektronen von gerade 3,6 Volt ergeben keine merkliche Dissoziation. Doch tritt bei Elektronen mit noch höheren Geschwindigkeiten ein Verschwinden von  $H_2$  aus dem Rohr, in dem er enthalten ist, auf. Die Versuchsbedingungen zielen wesentlich darauf ab, das Verhältnis der aus dem Gas verschwindenden Anzahl Moleküle zur Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen für verschiedene Elektronengeschwindigkeiten zu ermitteln. Man läßt einen Elektronenstrom durch das Gas hindurch und notiert den zugehörigen Druckrückgang, der daher rührt, daß die entstehenden H-Atome von den Wänden adsorbiert werden. Um die entstehenden freien Atome möglichst vollständig aus dem Gasraum zu entfernen, wurden die Gefäßwände während des Vers. in fl. Luft gekühlt und eine Elektronenquelle gewählt, die möglichst wenig Wärme abgab. Als solche diente ein Pt-Draht, der mit BaO u. SrO bedeckt war; die Anode war ein Ni-Drahtnetz; sie hatte den Vorteil, daß größere Glasflächen vermieden wurden, die durch Aufladung die Resultate fälschen können. Der Versuchsraum war an eine Hg Absperrung und eine Diffusionspumpe angeschlossen. Der Druck wurde mit einem McLeod gemessen.  $H_2$  wurde durch eine Pd-Röhre eingeführt. Der App. wurde durch Auspumpen bei 400° vollständig entgast. Vor Einlaß des  $H_2$  wurden einige Kontrollvers. über die von den Wänden abgegebene Gasmenge ausgeführt. Über Dunkelrotglut wird bereits durch den glühenden Faden allein ohne Elektronenzufuhr eine erhebliche Druckherabsetzung erzielt. Es wird daher bei den eigentlichen Vers. mit einer Fadentemp. gearbeitet, bei der dieser kaum im Dunklen sichtbar ist. Bei verschiedenen Anfangsdrucken u. einem beschleunigenden Potential von 71 Volt wurde das Verschwinden des  $H_2$  verfolgt, wobei die absol. Menge des verschwindenden Gases mit abnehmendem Anfangsdruck abnahm, aber das Verhältnis des Anfangsdruckes zum Euddruck wuchs. Die verschwindende Gasmenge war dem Elektronenstrom, d. h. der Zahl der Zusammenstöße nicht genau proportional. Die Zahl der dissoziierten Moleküle pro Zusammenstoß nimmt zu mit abnehmendem Anfangsdruck. Bei dem niedrigsten Anfangsdruck von  $200 \cdot 10^{-5}$  mm führt etwa jeder sechste Zusammenstoß zu einer Dissoziation. Die Bedingungen sind hier die einfachsten; jedes Elektron gelangt nur zu einem einzigen Zusammenstoß, und die beim Zusammenstoß entstehenden H-Atome haben alle Aussicht, die Wände zu erreichen, um sich dort zu kondensieren. He wurde bzgl. seines Druckes durch den Elektronenstrom nur etwa um  $\frac{1}{200}$  des für  $H_2$  erhaltenen Betrages herabgesetzt, ein Effekt der nur auf Verunreinigungen mit Spuren  $H_2$  beruht. Die H-Atome, die auf den mit fl. Luft gekühlten Wänden sich kondensieren, können zum Teil durch Erwärmen der Wände auf Zimmertemp. in Freiheit gesetzt werden.



Dann aber verbinden sie sich größtenteils wieder zu  $H_2$ , und sie können nicht neuerdings durch fl. Luft kondensiert werden. Gerade diese Eigentümlichkeit der Nichtkondensierbarkeit charakterisiert das aus dem Gasraum während des Elektronenstromes verschwindende Gas als H. Einige andere Erklärungsmöglichkeiten für das Verschwinden des Gases werden vom Vf. diskutiert, aber verworfen. Der experimentell ermittelte Wert für die Dissoziation per Zusammenstoß ist aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich zu klein.

Entsprechende Verss. wie mit  $H_2$  wurden auch mit aus  $NH_4Cl$  und  $NaNO_2$  bereitetem  $N_2$  vorgenommen. Es wurden Aufnahmen bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten, aber nicht bei verschiedenen Anfangsdrücken gemacht. Die Gasadsorption war hier ohne Kühlung der Wände mit fl. Luft bereits überraschend groß. Die Entstehung von N-Atomen wurde auch wieder durch die Tatsache sichergestellt, daß das an den Wänden kondensierte Gas sich nicht wieder nach der Ablösung von der Wand kondensieren ließ. Bei beschleunigenden Potentialen unterhalb 200 Volt war die Dissoziation per Zusammenstoß für N, geringer als für  $H_2$ ; oberhalb dieses Potentials kehren sich die Verhältnisse um. Unterhalb 13 Volt findet auch bei  $H_2$  kein Verschwinden des Gases statt, um dann bis zu 70 Volt stark anzusteigen, bis 140 Volt schwächer. Die stärkste Dissoziation trat bei  $H_2$  für 140 Volt ein. Eine eigentümliche Herabsetzung des Gasdruckes wurde beobachtet, wenn der Pt-Faden samt seiner BaO- und SrO-Schicht auf die Temp. der fl. Luft abgekühlt wurde. (Philos. Magazine [6] 41. 778—98. Mai 1921. [Dez. 1920] Kingston Canada, Univ., Physik. Inst.)

BYX.

E. H. Riesenfeld und H. Feld, *Die Löslichkeit von Calciumsulfid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff*. Vf. haben die Löslichkeit von CaS in reinem und die in  $H_2S$ -haltigem W., die unter B. von  $Ca(HS)_2$  erfolgt, bestimmt. Die Löslichkeit bei 20° steigt von 0,212 g CaS im Liter in reinem W. auf 208,5 g bei einem  $H_2S$ -Druck von 1 Atmosphäre an, also auf nahezu den 1000-fachen Wert. Die Abhängigkeit des S Gehaltes der Lsgg. vom  $H_2S$ -Partialdruck läßt sich durch die empirische Formel  $c_2 = \sqrt{k_2} \log p$  wiedergeben ( $c_2 = g$  S in 100 ccm,  $p = H_2S$ -Druck). Die Verss. führten zu einem einfachen Verf. zur Darst. von reinem CaS, das darin besteht, daß man CaS als  $Ca(HS)_2$  auflöst, durch Vakuumerzeugung den  $H_2S$ -Gehalt der Lsg. wieder vermindert und dadurch das CaS zur Ausfällung bringt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 213—27. 24/5. [2/3.] Freiburg i. Br., Technol. Univ.-Inst.)

JUNG.

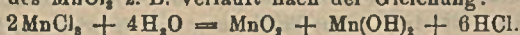
Julius Meyer und Robert Nerlich, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans*. II. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 81. 385; C. 1913. II. 223) Das in neutralen und in sauren Lsgg. vorhandene  $Mn^{3+}$ -Ion ist nicht autoxydabel, wohl aber das in W. suspendierte oder kolloidal gelöste  $Mn(OH)_3$ , welches in  $MnO_2$  oder ein Hydrat dieses Oxyds übergeht. Komplex gebundenes zweiwertiges Mn wird der Regel nach in alkal. und ammoniakal. Lsgg. bis zum dreiwertigen Mn autoxydiert. Bei den Verss. wurden zur Fällung von  $Mn(OH)_3$  die Lsgg. von NaOH, KOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$  sämtlich mit dem gleichen Erfolg verwandt. Als Acceptor dient bei der Autoxydation des  $Mn(OH)_3$  dieses Hydroxyd selbst; Verss., es durch andere Acceptoren ( $Na_2SO_3$  und  $Na_2AsO_3$ ) zu ersetzen, waren ergebnislos. Zur Erzeugung komplexer Ionen des zweiwertigen Mn wurden  $NH_3$  (in Ggw. von  $NH_4$ -Salzen), KCN, NaCN,  $C_6H_5O_6$  und  $C_2H_3O_4$  benutzt. Bei Anwendung der drei ersten schied sich  $Mn(OH)_3$  ab, bei Anwendung der beiden letzten fiel bei Ggw. von KOH und NaOH schwarzes  $MnO_2$ , bei Ggw. von  $NH_3$  dagegen gelbbraunes  $Mn(OH)_3$  aus. Der im Azotometer gemessene  $O_2$ -Verbrauch entsprach in allen diesen Fällen der Zus. der entstehenden Oxyde. In Lsgg. von KCNS konnte keine Autoxydation der Mangansalze nachgewiesen werden.

Die Autoxydation zu  $Mn(OH)_3$  bietet ein Mittel zur bequemen Darst. dieses

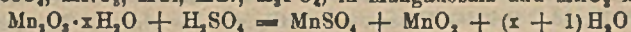


Hydroxyds. Gleiche Mengen  $MnCl_2$  und  $NH_4Cl$  werden zu einer etwa 5%ig. Lsg. gelöst, die man mit etwas konz.  $NH_3$  ammoniakalisch macht, und durch die man längere Zeit Luft leitet. Der gelblichbraune Nd. nimmt bald eine körnige Beschaffenheit an. Ob seine Zus. der Formel  $Mn(OH)_2$  entspricht, oder ob sie allgemeiner durch  $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$  auszudrücken ist, konnte nicht entschieden werden. Nach dem Trocknen erhält man ein kakaofarbenes Prod.

Die Vf. stellen fest, daß man bei der alkal. Hydrolyse von Manganisalzen [Eintropfeulassen der sauren Lsgg. von  $MnCl_2$ ,  $Mn_2(SO_4)_2$ ,  $Mn_2(SeO_4)_2$ ,  $MnPO_4$ ,  $MnF_2$  in übersättigste K. verd.  $NaOH$ ] ebenfalls  $Mn(OH)_2$  und nicht  $MnO_2 \cdot H_2O$  neben  $Mn(OH)_2$  erhält. Dies ist jedoch bei der Hydrolyse der sauren Manganisalze der Fall. Diejenige des  $MnCl_2$ , z. B. verläuft nach der Gleichung:



Diese Verschiedenheit der Hydrolyse in alkal. und in sauren Lsgg. erklärt sich aus dem Verh. des  $Mn(OH)_2$  zu Säuren, welches von einer Anzahl verd. Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_3PO_4$ ) in Manganosalz und  $MnO_2$  nach:



umgewandelt wird. Das zunächst bei der Hydrolyse auch in saurer Lsg. entstehende  $Mn(OH)_2$  erfährt somit ebenfalls diese Umwandlung. Säuren, welche zur B. von Komplexen neigen ( $H_2F_2$ ,  $HCN$ ,  $C_2O_4H_2$ ) lösen im verd. Zustand  $Mn(OH)_2$  ganz oder teilweise zu rotgefärbten oder farblosen komplexen Manganverbindungen auf, die auch in Ggw. von Säuren ziemlich beständig sind. Konz.  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_2F_2$  lösen das  $Mn(OH)_2$  zu Manganisalz, ohne daß eine Spaltung eintritt. Nur konz.  $HNO_3$  bewirkt (vermutlich infolge ihrer oxydierenden Wrkg.) die Fällung des gesamten Mn als  $MnO_2$ .

Demnach ist der Sebluß, daß die von mehreren Forschern vertretene Ansicht, nach der die  $Mn^{+++}$ -Ionen nicht existieren u. die Manganverbindungen Abkömmlinge von zwei- und vierwertigem Mn seien, unrichtig. Auch die SEMsche Ansicht von Gleichgewichten  $2Mn^{+++} \rightleftharpoons Mn^{++} + Mn^{++++}$  (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 426; 23. 98; C. 1915. II. 940; 1917. I. 1064) trifft nicht zu.

Am Schluß der Abhandlung stellen die Vf. fest, daß die von I. T. SACHER (Chem.-Ztg. 39. 319; C. 1915. I. 1282) angegebene colorimetrische Prüfung auf Mn auf der Rotfärbung beruht, die durch komplexe Manganioxalatverb. hervorgerufen wird. Sie empfehlen, die zu prüfenden Lsgg. nicht mit  $NaOH$  oder  $KOH$ , sondern mit  $NH_3$  zu versetzen, den durch Autoxydation entstandenen Nd. abzufiltrieren, das Filter mit dem Nd. auf einem Uhrglas auszubreiten und, statt mit  $C_2O_4H_2$ , mit einigen Tropfen konz.  $H_3PO_4$  zu versetzen. Das Filtrierpapier geht in eine gelatinöse Masse über, und bei Ggw. von Mn tritt eine charakteristische Rotfärbung ein. Empfindlicher als die SACHERsche Probe ist übrigens das Erhitzen mit  $PbO_2$  und  $HNO_3$  oder die Schmelzprobe. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 117—36. 13/4. 1921. [Dez.] 1920. Breslau, Anorg. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER

P. H. Prausnitz, Über die Reinigung von Quecksilber. Das von HARRIES (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 359; C. 1921. III. 598) empfohlene Verf. zur Reinigung von Hg hat bei einem mit 1% Pb verunreinigtem Hg versagt, bei dem Durchtropfen durch  $HNO_3$  zum Ziele führte. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 443. 26/8. [12/8.]) JUNG.

J. H. J. Poole, Bemerkung über die Möglichkeit, Quecksilber durch Zentrifugieren in seine Isotopen zu zerlegen. (Vgl. JOLY und POOLE, Philos. Magazine [6] 39. 372; C. 1920. I. 749). Trotzdem Hg wahrscheinlich aus mindestens 6 Isotopen besteht, läßt sich für die Zwecke der Abschätzung der Wrkg. des Zentrifugierens annehmen, daß es ein Gemisch von nur zwei Isotopen mit dem Unterschied 4 der At.-Gew. ist. Vf. leitet dann ab, daß beim Zentrifugieren am Rande und in der Achse des Gefäßes D.-Unterschiede von 1/30000 auftreten sollten, die man kaum



nachweisen könnte. Bei besonderer Konstruktion der Zentrifuge könnte man bis zu D.-Unterschieden von  $1\frac{1}{2}$ :1000 gelangen, die einer Messung zugänglich sind. Aber die Anordnung wird dann so schwierig und teuer, daß sich die wirkliche Konstruktion einer solchen Zentrifuge kaum lohnen würde. Die Zerlegung von fl. Ne auf diesem Wege bietet bessere Aussichten. (Philos. Magazine [6] 41. 818—22. Mai. [Januar] Iveagh Geological Lab.)

BYK.

**Maurice Billy, Beitrag zum Studium des Titans.** Die Darst. von vollkommen reinem  $TiCl_4$  und  $TiO_2$  wird beschrieben. Daraus werden reines metallisches Titan, fester und gasförmiger Titanwasserstoff, niedere Oxyde und kristallisierte Persalze des Titans hergestellt. Reines *Titanetetrachlorid* wird erhalten durch Vermengen von  $TiO_2$  und Zucker, Glühen des Gemenges unter Luftabschluß und Erwärmen auf  $1000-1200^\circ$  im Chlorstrom. Zur Entfernung von Cr wird mit Natriumamalgam behandelt, und Phosgen durch einen trockenen Luftstrom verjagt. Da jetzt meist aus Rutil und  $CCl_4$  hergestelltes Titanetetrachlorid im Handel ist, wird ein Verf. angegeben, dies zu reinigen. Dabei findet Vf. als noch nicht bekannte Verunreinigung Äthylentetrachlorid. Bei der Unters. des  $TiCl_4$  auf Fe wird die Rk. mit Rhodanid angewandt, in der Abänderung, daß das Fe zuerst mit Ä. ausgezogen wird. Zur Herst. größerer Mengen reinen *Titanidioxyds* sind die bekannten Methoden ungeeignet. Vf. gibt  $TiCl_4$  in einen Überschuß von W. und fällt durch Erhitzen Titansäure, die durch Dialysieren ausgewaschen wird. Die erhitzte Titansäure kann durch Erhitzen auf  $950^\circ$  in  $TiO_2$  übergeführt werden. Methoden zur Herst. von reinem  $TiO_2$  aus einer Leg. von Titansäure in wss. HCl oder aus Titansäure des Handels werden angegeben.

*Titan* enthält immer Fe, von dem es durch Lösungsmittel nicht zu trennen ist. Vf. stellt reines Ti dar durch Einw. von Natriumhydrid auf  $TiCl_4$ . In einem aus Glas zusammengeschnittenen App. befinden sich in einem Rohr 2 Schiffchen, die mit geschmolzenem NaCl überzogen sind; diese werden im  $CO_2$ -Strom mit Na gefüllt, dann  $H_2$  darüber geleitet und auf  $420^\circ$  erhitzt. Der H-Strom wird dann in umgekehrter Richtung durch den App. geschickt, so daß er einen vor Beginn des Vers. mit  $TiCl_4$  gefüllten und erwärmten Kolben passiert. Unter Erglühen findet die Rk.  $TiCl_4 + 4NaH = Ti + 4NaCl + 4H$  statt. Das Prod. wird mit A., HCl und  $H_2O$  gewaschen, man erhält kristallines graues reines Titan. Wird bei der beschriebenen Rk. ein sehr großer Überschuß von  $H_2$  angewandt, so bildet sich *Titanwasserstoff*, der nach dem Auswaschen ein matt schwarzes Pulver darstellt. Die Analyse wird durch Erhitzen im Vakuum einer Hg-Pumpe in einem besonderen App., der Messung der entbundenen Gasmenge erlaubt, ausgeführt. Sie ergibt  $Ti_4H_8$  für den festen Titanwasserstoff. Beim Erhitzen auf  $800^\circ$  wird dabei ein gasförmiger Titanwasserstoff entwickelt, der sich durch R. eines Titanspiegels kenntlich macht.

Vf. prüft die verschiedenen Angaben der Literatur über die *niederen Titanoxyde*. Red. von  $TiO_2$  in  $H_2$  bei  $900-1750^\circ$  gibt blaue Oxyde, deren Zus.  $Ti_2O_3$  sehr nahe kommt. Die Rk. zwischen  $H_2$ ,  $TiCl_4$  und  $TiO_2$ , die zu  $Ti_2O_3$  führt, wird erklärt. Einw. von Mg auf  $Ti_2O_3$  oder  $Ti_3O_5$  gibt  $TiO$ , aus dem das Mg durch 50%ig. Essigsäure entfernt wird. Behandlung von  $TiO_2$  mit Zinkpulver gibt blaue Prodd., die sich aber als  $TiO_2$  erweisen. Beim Erhitzen von  $TiO_2$  mit metallischem Titan in inniger Mischung, die durch Pressen von Tabletten oder Fadenziehen verdichtet wird, wurden je nach der Temp. verschiedene Oxyde erhalten:  $700-800^\circ$  blaues Oxyd  $Ti_2O_3$ ,  $900-1000^\circ$  violettes Oxyd  $Ti_2O_3$ ,  $1100-1200^\circ$  schwarzes Oxyd  $Ti_2O_3$ ,  $1400-1500^\circ$  braunes Oxyd  $TiO$ . Verschiedene Wege zur Entfernung des Ti aus dem Reaktionsprod. werden angegeben. Dieselbe Rk. führt auch bei Oxyden anderer Metalle, W, Mo, Fe, Mn zu Suboxyden, die Mineralfarben großer Widerstandsfähigkeit sind. Konstruktion und Herst. eines Ofens mit spiraliger Flamme



nach System VERNEUIL wird genau beschrieben.  $TiCl_4$  und polymerisierter Formalddehyd geben ein kristallisiertes Additionsprod., aus dem sich durch längeres Erhitzen und folgende Dest.  $Ti_2O_3$  gewinnen läßt.

Unters. über die *Persalze des Titans*, die mit Hilfe von  $H_2O_2$  hergestellt werden, führen nach z. T. jahrelanger Krystallisation zum Sulfat des Pertitaoxyds, einem Kalium- und einem Natriumdoppelsulfat und einem Ammoniumdoppelposphat. Vf. sucht das Verhältnis Ti zu aktivem O festzustellen u. macht wahrscheinlich, daß es sich bei diesen gelben Salzen nicht um solche der  $TiO$  handelt, sondern um Salze des  $Ti_2O_3$ , die immer einige Moleküle  $H_2O_2$  gebunden halten. (Ann. de Chimie [9] 18. 5–54. Juli. Inst. de Chim. appliquée.) ZAPPNER.

Albert Portevin und Jean Durand, *Unregelmäßigkeit der Längenausdehnung von Gold-Kupferlegierungen*. (Rev. de Métallurgie 18. 149; C. 1920. II. 83.) Die große Brüchigkeit der Legierungen (etwa 20 Au, 100 Cu) verschwindet beim Anlassen, durch eine Umwandlung, die durch thermische Analyse erkannt worden ist. Vf. verfolgen die Umwandlung durch dilatometrische Messungen. Verschiedene Kurven zeigen das Verh. der Legierung beim Erwärmen und Abkühlen. Der Umwandlungspunkt liegt beim Erwärmen bei 400, beim Abkühlen bei 300°. Vorheriges Erwärmen bis zum oder über den Umwandlungspunkt macht die Unregelmäßigkeit der Längenausdehnung geringer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 325–27. 7/2.) ZAPPNER.

Géza Sailer, *Die Wirkung des Natriumhydrosulfites auf die Metallsalze der Platingruppen*. Wird die Lsg. von  $H_2PtCl_6$  mit  $Na_2S_2O_4$  reduziert und mit HCl erhitzt, so entsteht ein Nd. aus freiem S, *Platinisulfid*, *Platinsequisulfid*, eventuell auch *Platinosulfid*; der freie S ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. — Reduziert man die Leg. von Hydrogen- oder Natriumchloroplatinat mit  $Na_2S_2O_4$  im Überschuß, so entsteht mit NaOH ein rotbrauner Nd.; verd. HCl löst denselben zu einer dunkelroten Fl., aus der beim Kochen  $SO_2$  entweicht und ein Nd.  $Pt_3S_8$  entsteht. Der Nd. enthält wahrscheinlich  $Na_2Pt_3S_8$  und ziemlich viel *Natrium-Platinosulfidkomplexsalze*. Wird mit wenig  $Na_2S_2O_4$  reduziert, enthält der Nd. nur Komplexsalze. Beim Eindampfen des Filtrates von dem rotbraunen Nd. erhält man  $Na[Pt^{IV}(SO_3)_2]14H_2O$ . — Reduziert man das  $Na_2PtCl_6$  mit  $Na_2S_2O_4$  im Überschuß, verdampft die Lsg. bei Zimmertemp., so fällt zuerst ein Nd. von einem Gemisch von  $Na-Pt^{IV}SO_3$ -Verbb mit  $Na_2Pt_3S_8$ . Später scheidet sich  $Na_4[Pt^{IV}(SO_3)_2(OH)_2]H_2O$ , *basisches Natriumplatinisulfid*, ab. Die abfiltrierte Lsg. scheidet beim Eindampfen bis zum Verschwinden aller Fl. *Natriumplatinosulfid*,  $Na_6[Pt^{IV}(SO_3)_2]10H_2O$  ab. — In basischen Lösungsmitteln erzeugt die Red. von Palladiumsalzen Metallsulfür und S. — Aus der reduzierten Lsg. von  $IrCl_3$  entsteht durch Laugen ein grüner Nd., der beim Erwärmen schwarz wird; die blaue Farbe der Lsg. führt von kolloidalem Iridihydroxyd her. In neutraler Lsg. wurde beim Konzentrieren *Natriumiridosulfid*,  $Na_6[Ir^{IV}(SO_3)_2]10H_2O$ , abgeschieden. — Aus  $Na_3Rb_2Cl_{12}$  erhält man  $Na_6[Rh^{IV}(SO_3)_2]12H_2O$  als Nd. —  $Na_2OsCl_6$  liefert  $Na_6[Os^{IV}(SO_3)_2]12H_2O$  als dunkelviolettten Nd. — Aus  $Ru_2Cl_7$  entsteht in der Wärme ein *saures Natriumruthenosulfid*:  $Na_2H_2[Ru^{IV}(SO_3)_2]$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 209–12. 27/4. 1921. [15/11. 1920.] Kropf, Eisenwerk.) JUNG.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Erzeugung rosenroter Färbung in Fluorit*. An Fluorit von Weardale (ursprünglich fast farblos, mit leisem Stich ins Violettgraue) wurde zufällig nach 6-stündiger Bestrahlung mit einer Quarzlampe von HERAEUS eine zwischen Rosa und Violett liegende, bei weiterer Bestrahlung deutlich roserote Farbe erhalten. Vorhergehende 14tägige Bestrahlung mit  $\frac{1}{2}$  g Radiumchlorid hatte keine Veränderung bewirkt. Das Resultat ist bemerkenswert, weil für gewöhnlich ultra-



violette Strahlen wohl schwache Entfärbung, bisher aber niemals intensivere Färbung erzeugten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 479—80. 1/8.) SPANGENBERG.

K. H. Scheumann, *Über den Wassergehalt des Heulandits*. Die Frage nach Art der Wasserbindung in zeolithischen Mineralien soll aufgeklärt werden. Vf. pflichtet der Kritik des Arbeitsgerätes von STOKLOSSA bei, wie sie von O. WEIGEL (Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. gesamten Naturwiss. zu Marburg 1919 Nr. 5 1—16; C. 1920. I. 242) geübt worden ist. Die Berechnungsmethode STOKLOSSAs erweist sich in zweifacher Hinsicht als falsch, so daß bei ihm elf irrtümlich gefundene Knicke der Wässerungskurven auf elf irrtümlich berechneten Hydratstufen liegen. — Vf. benutzte Material vom Berufjord (Island); Analysenmittel von Extremwerten von 17 Analysen isländischer Heulandite (2 Analysen vom Vf.) beträgt ziemlich genau  $6\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{CaO} : 5,5\text{H}_2\text{O}$ ; als Unterlage für die Rechnung wurde  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  benutzt.

Aufgenommen wurden 4 verschiedene Wassergehaltskurven (bei Temp. von 1—300° bei Sättigung der Luft über W. von Zimmertemp. und bei Atmosphärendruck; bei Durchstreifen von reinem W.-Dampf über siedendem W.; bei Sättigung des durchgepreßten Luftstromes knapp unter dem jeweiligen Kp.; bei Sättigung bei 69—70°). Auf Grund der Versuchsergebnisse wird die Wassergehaltskurve in 2 Abschnitte geteilt (5,5 bis 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  = Gebiet AR =  $\beta$ -Metaheulandite mit völliger Reversibilität; 3 bis 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  = Gebiet RE =  $\alpha$ -Metaheulandite mit relativer Reversibilität.) Wässerungslinie RA deckt sich auch bei wiederholter Darst. mit Entwässerungslinie AR. Die Kurve zeigt völlige Stetigkeit. Vergleich der Kurven mit denen anderer Autoren ist im Diagramm dargestellt. — Ferner wird der zeitliche Verlauf isothermer Trocknung bei niederer Temp. untersucht und im wesentlichen als stetig gefunden. Trocknungsbereich und Gebiet AR fallen zusammen, von 3 Mol an ist ohne thermische Anregung weitere W.-Entziehung nicht möglich. Durch Vorentwässerung über diese Stufe hinaus tritt offenbar eine tiefere Veränderung im Kristallgitter ein, die die Reversibilität der Wiederwässerung hemmt; hierfür wird der Begriff „Hysterese“ angewendet, ohne damit zu verbinden, daß W.-Bindung in Zeolithen wie in Kolloiden ein spezifischer Grenzflächenvorgang sei. — Vf. ist geneigt, den mit 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gewässerten Heulandit als den stabilsten Typus innerhalb der Reihe aufzufassen. Mit Rücksicht auf vorkommende Halb-molstufen der Wässerungskurve wird die Formel des Ausgangsmaterials verdoppelt geschrieben:  $(\text{Ca}_2\text{Na}_2, \text{K}_2)_2\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \cdot \text{ca. } 11\text{H}_2\text{O}$ . Ohne den  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil bildet sich das Kristallgitter des Heulandits zwar nicht, aber es besteht innerhalb weiter Grenzen bei seinem Verluste fort.

Über die Art der eigentlich  $\text{H}_2\text{O}$  bindenden Kräfte sagt Vf.: Die Wässerungsvorgänge werden als kristallotopische Gitterkk., nicht als Adsorptionsvorgänge aufgefaßt. Im Gesamtwasser sind Anteile verschiedener Bindung enthalten. — Die stetigen Gesamteffekte der Wässerungsvorgänge ergeben sich als Funktionen „innerer Gleichgewichte“ kettenartig gereihter pseudobinärer Systeme, deren Gang von den Deformationen im Gitter abhängig ist. — Die inneren Deformationen sind die Folge der kristallotopischen Art der Wässerungsvorgänge und der eigentlichen kristallstrukturellen Bedeutung der  $\text{H}_2\text{O}$  Gruppen, die die Zeolithe auch in ihrer Proportionalwerten der Wässerung von den „echten“ Hydraten unterscheidet — Das innere Wässerungsgleichgewicht ist kinetischer Art. (Ber. K. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 3—113. 12/1. Leipzig, Mineralog. Inst.) SPANGENBERG.

P. Chevenard, *Unregelmäßigkeit der Längenausdehnung, die magnetische Umwandlung des Pyrrhotins und Magnetits begleitend*. Pyrrhotin. Die Längenausdehnung nimmt beim Erwärmen rasch zu, bei 320° tritt eine plötzliche starke Zunahme auf, bei höherer Temp. zeigt die Kurve der Längenausdehnung einen mehr horizontalen Verlauf. Beim Abkühlen tritt ungefähr dasselbe in umgekehrter



Belbenfolge ein, nur geht das Material nicht ganz auf seine ursprüngliche Länge zurück. Bei mehrfachen Vers. tritt die Umwandlung wieder bei 320° ein, doch wird die Zunahme der Längenausdehnung allmählich geringer. Bei 320° findet tatsächlich eine allotrope Umwandlung in eine paramagnetische Substanz statt. Magnetit. Dilatationskoeffizient bei 0°  $8 \cdot 10^{-6}$ , bei 570°  $24 \cdot 10^{-6}$ , ein Maximum, dem starke Abnahme folgt. Die Umwandlung findet ohne Phasenwechsel statt. Die in der Hitze beständige Form  $\beta$  ist weniger dicht, als die Form  $\alpha$ . Der Magnetit ist ein Beispiel positiver Unregelmäßigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 320—22. 18/2.) ZAPPNER.

H. Laubmann, *Studien über Mineralpseudomorphosen. 1. Mitteilung.* Unter Benutzung von petrographisch-mkr. Unters.-Methoden als Ergänzung der chemisch-analytischen Unters. werden Mineralbestand und Bedeutung einer Reihe teils schon bekannter, teils neu beobachteter Pseudomorphosen festgestellt und ihr V. mit den allgemeinen Prozessen der Gesteins- und Gesteinszers. in Einklang gebracht. Behandelt werden in dieser Mitteilung Pseudomorphosen von Chlorit, Sericit und Quarz nach Feldspat („Onkosin“, „Pinitoid“, „Pseudophit“), ferner solche von Speckstein nach Quarz und von Quarz nach Kalkspat, sowie Inkrustationen über Kalkspat und Quarz; schließlich noch Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Schwefelkies und Markasit vom Frankenjura. (N. Jahrb. f. Mineral. 1921. I. 15 bis 34. 28/2. 1921. [Februar 1920.] München, Petrographisches Seminar der Univ.) SPANGENBERG.

Paul Niggli, *Das Magma und seine Produkte.* Vf. versucht eine Einteilung der magmatischen Phänomene gestützt auf physikalisch-chemische Erwägungen und Ergebnisse der Lagerstättenforschung. Eingeteilt wird in 1. intramagmatische, 2. perimagmatische, 3. apomagmatische BB. — Für die Erstgenannten ergeben die atomprozentischen Verhältnisse der mittleren Zus. der äußersten 16 km-Hülle der Erdrinde eine Abhängigkeit des Auftretens der Elemente von der Ordnungszahl; es liegt eine leicht gestörte periodische Funktion vor, bei der die Differenz von 8 in den Ordnungszahlen bedeutsam erscheint. — Während die Elemente der Hauptreihen des periodischen Systems „petrogen“ sind, werden die Elemente der Nebenreihen und der Triaden als „metalloge“, als kondensierte Typen, bezeichnet, die einer inneren Zone der Erdrinde arzeigen sind. — Zu Vorstellungen über molekulare Konst. der magmatischen Legg. führen vielleicht die Arbeiten von J. JAKOB (Helv. chim. Acta 3. 669; C. 1921. I. 524). — Der Einfluß der leichtflüchtigen Bestandteile des Magmas wird gekennzeichnet. — Bei den metallogenen Elementen der Erzlagerstätten, wird vom Vf. ebenfalls nach einem Zusammenhang von Ordnungszahl und Häufigkeit gesucht. Es ergibt sich keine ausgesprochene Periodizität. (Naturwissenschaften 9. 463—71. 17/6.) SPANGENBERG.

O. Hafer, *Das Goldvorkommen in Indiana.* Angaben über die Geschichte, Entw., Ergiebigkeit des V. Von Interesse ist, daß in diesem Goldfeld einige Diamanten von Wert gefunden worden sind. (Engin. Mining Journ. 111. 1023. 18/6.) DITZ.

Das größte Steinsalzlager der Welt. Das größte Salzlager der Vereinigten Staaten und wahrscheinlich der Welt ist das, welches vom nördlichen Kansas bis zum westlichen Ende von Oklahoma und vom südöstlichen Neu-Mexiko bis zum westlichen Texas sich erstreckt in einer Ausdehnung von etwa 100000 Quadratmeilen. Man schätzt das V. auf 30000 Billionen t. (Engin. Mining Journ. 111. 1064. 25/6.) DITZ.

Albert G. Wolf, *Salzgewinnung in Louisiana.* Das Salzlager ist meistens überdeckt durch eine Steinschicht, die aus Gips, Kalkstein, Dolomit u. Anhydrit besteht, wobei gewöhnlich unmittelbar oberhalb der Salzschieht sich  $\text{CaSO}_4$ , darüber die Carbonatmineralien befinden. In den schieferförmigen Ablagerungen



oberhalb dieser Deckschichten und in diesen selbst findet sich *Öl*. In der Deckschicht, fast ganz im Kalkstein und Gips ist auch *Schwefel* gefunden worden. Die wichtigsten der dortigen Salzlager sind die sogenannten 5 Salzinselfn. Die Geschichte des dortigen Salzbergbaues, die bis zum Jahre 1791 zurückreicht, und die in Anwendung stehenden Gewinnungsmethoden werden an Hand von Abbildungen besprochen. (Engin. Mining Journ. 112. 6—10. 2/7.) DITZ.

**Manuel Rangel** und **Alberto Terrones**, *Quellen von Mineralien in Durango*. In diesem hinsichtlich seines Erzeichtums zu den reichsten Staaten Mexikos gehörenden Staat finden sich Eisenerze (Hämatit, Magnetit) Manganerze (in Gesellschaft von Eisenerzen, auch als Pyrolusit), Wolframit, Zinnerze (Cassiterit, dann auch Durangit, ein Na-Al-Fluoroarsenit), Pb- und Ag-haltige Antimonerze (Antimonit, Senarmonit, Valentinit), Zinkerze (Pb- u. Ag-haltig), ferner Ag-, Au-, Pb-, Cu-, Ni-, Co- u. Bi-Erze. Auch Ton, Kalk u. Gips kommen in größeren Mengen vor. (Engin. Mining Journ. 112. 168—74. 30/7.) DITZ.

**Horace E. Williams**, *Manganerzlager bei Volta Grande, Brasilien*. Das Erzlager ist wegen des gleichzeitigen V. von *Psilomelan* und *Graphit* von Interesse. Über die geographischen und geologischen Verhältnisse werden einige Angaben gemacht. (Engin. Mining Journ. 111 1019—20. 18/6.) DITZ.

**Arthur H. Redfield**, *Erdöl im Salta Jujuy-Distrikt, Argentinien*. Der im nördlichen Argentinien liegende Distrikt umfaßt etwa 5000 Quadratmellen, wovon etwa 250 sicher Erdöl enthalten. Über die geologischen Verhältnisse und die Aussichten des V. werden einige Angaben gemacht. (Engin. Mining Journ. 111. 1034. 18/6.) DITZ.

**Vernon F. Marsters**, *Die peruanischen Ölfelder*. Schon vor mehr als 100 Jahren war das V. von Erdöl im nördlichen Peru bekannt und bildete die Grundlage einer kleinen Industrie. Größere Bedeutung erlangten diese Ölfelder erst gegen Ende des vorigen, bzw. Anfang dieses Jahrhunderts. Vf. bespricht die Art der Entstehung des V., die charakteristischen Verhältnisse der einzelnen Felder, die Zus. des Erdöls und die Produktion in den Jahren 1896 bis 1920 in den einzelnen Distrikten. (Engin. Mining Journ. 111. 1073—75. 25/6.) DITZ.

## D. Organische Chemie.

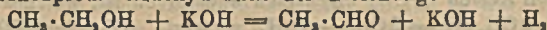
**Walter Hüchel**, *Beiträge zur Auffassung der homöopolaren Atombindung*. (Vgl. KOSSEL, Ztschr. f. Physik 1. 395; C. 1920. III. 901.) Zur Erklärung der Bindungskräfte zwischen den Atomen im Molekül und im Raumgitter stellt KOSSEL die Typen der *rein heteropolaren* und *rein homöopolaren* Verb. auf; bei beiden stehen sich Atome mit gegeneinander abgegrenzten Elektronensystemen gegenüber, bei rein heteropolaren stark verändert gegenüber dem ungebundenen Atom (Ionenbildung), bei den rein homöopolaren nur ein wenig verchoben. Vf. beschäftigt sich mit den Übergangsformen, d. h. Verb. mit veränderten, nicht mehr scharf zu trennenden Elektronensystemen der sich verbindenden Atome und nennt diese *schlechtlin homöopolar*. Auf Grund der Elektronenanordnung führt er diese Verb. auf Prototypen wie  $F_3$ ,  $O_3$ ,  $N_3$  zurück.

Ein Übergang von den rein homöopolaren zu den schlechtlin homöopolaren Verb. liegt wegen des Fehlens der inneren Elektronenhülle beim H in dessen Verb. vor. Die Kohlenstoffverb. zeigen wegen der hohen Symmetrie des C-Atoms nur selten polaren Charakter. Die einfache Kohlenstoffbindung wird auf Grund der C und H gemeinsamen Valenzelektronen im Radikal  $CH_2$ , wie die Bindung der Fluoratome in deren Doppelmolekül aufgefaßt, ebenso wie ein zweites Methyl kann sich auch ein Halogenatom in homöopolarer Bindung anlagern. In gleicher Weise entspricht das Radikal  $CH_2$  dem Sauerstoff und kann wie O ein Doppel-molekül mit einer ähnlichen Elektronenanordnung wie der molekulare O bilden,

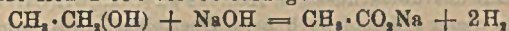


ferner auch O in der Verb.  $\text{CH}_2\text{O}$  binden. Methin,  $\text{CH}$  ist dem Stickstoffatom vergleichbar, analog dem N-Atom  $\text{N}\equiv\text{N}$  bildet es  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ . In gleicher Weise entspricht in homöopolarer Bindung die Imidogruppe dem O-Atom und die Amido- und Hydroxylgruppe dem F-Atom. Wie O bildet auch  $\text{BH}_2$  ein Doppelmolekül. Da  $\text{C} + \text{O}$ , das Kohlenoxyd, dieselbe Elektronenanzahl wie  $\text{N}_2$  besitzt, und auch in der räumlichen Ausdehnung nur wenig von  $\text{N}_2$  verschieden ist, ahmt es in seiner Elektronenkonfiguration das Stickstoffmolekül nach. *Isocyanwasserstoff* ist wie CO aufzufassen. Die große Unsymmetrie dieses Moleküls bedingt Dipolcharakter; der Wasserstoffkern neigt zum Abdissoziieren. Der Rest CN hat durch Aufnahme eines Elektrons vom Wasserstoff die Zahl der Elektronen im  $\text{N}_2$ -Molekül erreicht und bildet als Ion eine ähnliche Konfiguration wie  $\text{N}_2$ . — Nicht alle homöopolaren Verb. lassen sich durch Zurückführung auf Prototypen erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 305–9. 1/7. [März.] Göttingen, Univ.) BREHMER.

Burt H. Carroll, *Alkohol und Natronkalk*. Die von DUMAS und STAS (LIEBIGS Ann. 35. 129) nachgewiesene Entstehung von  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  beim Erhitzen von A. mit KOH, wobei  $\text{H}_2$  entweicht, läßt sich unter der Annahme erklären, daß sich zunächst als Zwischenprod. Aldehyd nach der Gleichung:



bildet, wobei also die Base lediglich als Katalysator wirkt, und daß der Aldehyd alsdann auf die Base nach der Gleichung  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{KOH} = \text{CH}_3\cdot\text{COOK} + \text{H}_2$  einwirkt. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, leitete Vf. den Dampf von A. über erhitzten Natronkalk, ferner über CaO und über NaOH und ließ endlich den Dampf von  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  auf erhitztes NaOH einwirken. Dabei ergaben sich die folgenden Resultate: Die Rk. zwischen A. und Natronkalk beginnt bei etwa  $250^\circ$  und läßt sich durch die Gleichung:

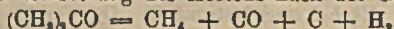


ausdrücken. Die sekundäre Rk.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$  beginnt bei ungefähr derselben Temp., ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temp. so rapid zu, daß bei  $450^\circ$  praktisch das gesamte Acetat ebenso schnell zersetzt wird, wie es sich bildet. Die primäre Rk. verläuft nahezu quantitativ: nicht mehr als 10% des ursprünglich angewandten A. werden durch Nebenrkk. in teerige Kondensationsprodd. des Aldehyds, in  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , endlich in  $\text{CH}_4$  und CO umgewandelt. Die Rk. verläuft nicht zu Ende, vielmehr bleibt stets eine beträchtliche Menge A. unverändert. Bei Vergrößerung der Einströmungsgeschwindigkeit des A. wächst die Menge der unverändert bleibenden Verb.; andererseits treten bei zu starker Abnahme der Einströmungsgeschwindigkeit die Nebenrkk. zu stark hervor. Der wirksame Stoff im Natronkalk ist NaOH; CaO allein übt bei den angewandten Temp. nur eine geringe Wrkg. auf den A. aus, während NaOH bei diesen Temp. unter Entstehung von Acetat und  $\text{H}_2$  und weiter unter B. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CH}_4$  einwirkt, also genau so wie Natronkalk. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Rkk. mit NaOH schneller erfolgen als mit Natronkalk, und daß weniger teerige Prodd. entstehen. Die Umwandlung des A. in Acetat bei Ggw. von Natronkalk erfolgt in wenigstens 3 Stufen, von denen die erste in einer Spaltung des A. in Aldehyd und  $\text{H}_2$  gemäß der eingangs angegebenen Gleichung besteht. Bei Anwendung von NaOH findet sich unter den fl. Prodd. Aldehyd, bei Anwendung von Natronkalk treten teerige Prodd. in der erhitzten Röhre und in den Waschflaschen auf. Bei den Versuchstemp. reagiert der Aldehyd mit NaOH oder Natronkalk mindestens ebenso schnell wie der A. Die zweite Stufe besteht in der Spaltung des Aldehyds vermutlich in Keten und  $\text{H}_2$ , bei Ggw. von NaOH als Katalysator zufolge der Gleichung  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\cdot\text{CO} + \text{NaOH} + \text{H}_2$ . Allerdings ist das Keten als Zwischenprodukt nicht nachgewiesen worden; es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß aus dem Aldehyd unter Abspaltung von 1 At. H



vorübergehend die Acetylgruppe entsteht. In der 3. Stufe vereinigt sich das Keten mit NaOH zu  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . (Journ. Physical Chem. 22. 128—49. Febr. 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

M. E. Freudenheim, *Aceton und gelöschter Kalk*. Aus den Gleichungen:  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = \text{CaCO}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_4$  kann man schließen, daß bei der Darst. von  $\text{CH}_4$  aus  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sich zunächst Aceton bildet, welches sich dann weiter bei der Einw. auf  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nach  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CH}_4 + \text{CaCO}_3$  umwandelt. Um dies zu untersuchen, wurde bei Temp. zwischen 350 und 630° Acetondampf über gelöschten Kalk geleitet und die Natur der entstehenden fl. und gasförmigen Prodd. untersucht. Bei 630° entsteht vorzugsweise  $\text{CH}_4$ , so daß kein Grund vorliegt, das Aceton nicht als das erwähnte Zwischenprod. anzusehen. Das dem Methan beigemischte CO kann zum Teil von der Zersetzung des Acetons nach der Gleichung:



(NEF, LIEBIGS Ann. 318. 191; C. 1901. II. 1250) herrühren. In geringer Menge ist unter den gasförmigen Prodd.  $\text{C}_2\text{H}_4$  enthalten, welches wahrscheinlich durch die Spaltung von Aceton in  $\text{CH}_4$  und Keten entstanden ist, welches sich dann nach der Gleichung  $2\text{CH}_2\text{CO} = 2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$  zersetzt. Die bei 350° entstehenden gasförmigen Prodd. bestehen zu boinahe 80% aus  $\text{H}_2$  und zu 20% aus  $\text{CH}_4$ . Eine befriedigende Erklärung für die Entstehung des  $\text{H}_2$  kann zurzeit nicht gegeben werden. Auch beim Erhitzen von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  mit Natronkalk entsteht  $\text{H}_2$ . Beim Überleiten von Acetondampf über gelöschten Kalk wird bei 350° relativ wenig C abgeschieden, bei höheren Temp. wächst aber die C-Menge sehr stark. Leitet man Acetondampf über erhitztes Ni, so wird ziemlich viel C abgeschieden, und gleichzeitig ein Teil des überschüssigen Acetons zu  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})$  reduziert. Wahrscheinlich entsteht dieser Alkohol auch beim Überleiten von Aceton über gelöschten Kalk; ein positiver Beweis dafür konnte jedoch nicht erbracht werden. Obwohl der Gehalt an  $\text{H}_2$  in dem Gemisch der gasförmigen Zersetzungsprodd. mit steigender Temp. rasch abnimmt (von 60% bei 350° auf 10% bei 630°), nimmt die Geschwindigkeit, mit der sich der H<sub>2</sub> entwickelt, in diesem Intervall von etwa 4 ccm/Min. auf ungefähr 17 ccm/Min. zu. (Journ. Physical Chem. 22. 184—93. März 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

J. Howard Mathews und Katharine E. Faville, *Die physikalischen Eigenschaften einer Anzahl reiner Ester*. Von den mit einer besonderen Destillationsvorrichtung auf das sorgfältigste gereinigten, in der nachfolgenden Tabelle angegebenen sieben Estern wurden die daneben verzeichneten physikalischen Konstanten ermittelt:

	Kp <sub>760</sub>	Dichte bei 20°	Viscosität bei 20° (Dyn/qcm)	DE. bei 20°
Isoamylformiat . . . . .	123,46—123,56	0,8773	0,007 94	4,98
Isobutylformiat . . . . .	98,15— 98,28	0,8832	{ 0,006 40 0,006 46 }	5,93
Propylacetat . . . . .	101,57—101,77	0,8869	{ 0,005 85 0,005 92 }	8,10
Äthylpropionat . . . . .	99,12— 99,22	0,8904	{ 0,005 45 0,005 51 }	5,75
Propylpropionat . . . . .	121,0 —121,25	0,8809	{ 0,006 77 0,006 80 }	4,66
Äthylbutyrat . . . . .	120,0 —120,5	0,8784	{ 0,006 68 0,006 71 }	5,91
Isobutylvalerianat . . . . .	167,0 —168,5	0,8544	0,011 20	8,21











dunsten über  $H_2SO_4$ , geht beim Umkrystallisieren aus W. in 14. über. — *Guanidindiozalatochloroquoferriat* (5), Darst. in HCl mit Guanidincarbonat, rosettenartige Krystallaggregate. — *Dipyridindiozalatochloroquoferriat* (6), nicht aus wss. Lsg. erhältlich, beim Erwärmen der Komponenten  $\frac{3}{4}$ —1 Stde. auf dem Wasserbade, vier- oder sechsseitige Säulchen; ll. in W. mit grünlichgelber Farbe, wird beim Verdunsten nicht zurückgehalten. — *Tripyridindiozalatochloroquoferriat* (7.), aus einer Lsg. von 6. in Pyridin, Nadeln, sl. in W. — *Chinolinoxalatosulfatoquoferriat* (8), aus Oxalsäure Chinolin,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , in wss.  $H_2SO_4$ , zunächst tief dunkelbraune Lsg., mkr. rechtwinklige Täfelchen. — *Dipyridindiozalatosulfatoquoferriat* (9.), aus den Komponenten in W. beim Erwärmen, mkr. kleine Nadelchen, feucht lichtempfindlich. — *Dipyridinoxalato-disulfatoquoferriat* (10.), wie bei 9. in Ggw. von  $H_2SO_4$ , mkr. kleine Nadelchen. — *Tripyridintriozalatoquoferriat* (11.), große, smaragdgrüne, dicke Platten, ll. in W. grün. — *Tripyridintriozalatoquoferriat* mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Oxalsäure (12.), blaßgelblichgrünes Pulver, mkr. kleine, sechsseitige Täfelchen; ll. in W. — *Dichinolintriozalatoquoferriat* (13.), grünlichgelbes Pulver, mkr. kleine Nadeln, ll. in W. — *Pyridindiozalato-diaquoferriat* (14.), aus gefälltem  $Fe(OH)_3$ , Oxalsäure u. Pyridin. Aus der grünen Lsg. scheidet sich das Salz in grünen, körnigen Krystallaggregaten ab, ll. in W., scheidet sich auch aus Lsgg. von 4., 6. und 7. aus. — *Pyridindiozalato-diaquoferriat* mit  $\frac{1}{2}H_2O$  (15.), beim Verdunsten einer Lsg. von  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in W., Oxalsäure und Pyridin, gelblichgrünes Pulver, mkr. kleine Nadeln. — *Chinolindiozalato-diaquoferriat* (16.), aus  $Fe(OH)_3$ , Oxalsäure u. Chinolin, grünlichgelbe, mkr. kleine Täfelchen, aus W. umkrystallisierbar. — *Pyridindimalonato-diaquoferriat* (17.), aus  $Fe(OH)_3$ , Malonsäure in W. und Pyridin, beim Verdunsten. Rhomboederähnliche, fast farblose Krystalle, wl. in W., verliert 2 Mol. W. über  $H_2SO_4$ . — *Chinolindimalonato-diaquoferriat* (18.), seidenglänzende, blaßgrünliche, mkr. kurze Nadeln, zl. in W., daraus umkrystallisierbar. — *Guanidindimalonato-diaquoferriat* (19.), blaßgrünliche, seidenglänzende, mkr. Nadeln. — *Malonatoaquopyridineisen* (20.), aus den Komponenten in W. Gelbliche, mkr. Blättchen, wl. in W., daraus nicht umkrystallisierbar. — Die Oxalatoquoferriate sind lichtempfindlich, die Farbe ändert sich, u. ein Teil des Fe wird zweiwertig; daher wurde in dunklen Gefäßen, bezw. Exsiccatoren gearbeitet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 59—83. 17/8. [12/3.] Tübingen, Chem. Lab.)

BENARY.

**Arvid Hj. Hedelius**, *Über die Abspaltung von Halogen aus einigen organischen Verbindungen*. Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Abspaltung von Halogen aus Monochloressigsäure, Monobromessigsäure,  $\alpha$ -Brompropionsäure, Äthylenbromid, Monochloracetone und  $\alpha$ -Bromacetessigester durch NaOH, bezw.  $NaOC_2H_5$  in Lsgg. von W., A., bezw. Aceton titrimetrisch untersucht.

Stoff	Temp.	Lösungs- mittel	1000 K	A
Monochloressigsäure	55	W.	2,05	} 23 000
„	65	„	6,08	
„	80	„	23,9	
„	90	„	61,8	
Monobromessigsäure	65	„	151	} 20 600
„	75	„	365	
„	90	„	618	
Äthylenbromid (1. Stufe)	30	A.	113	} 22 000
„ (1. „)	45	„	649	
„ (2. „)	75	„	2,8	
$\alpha$ -Bromacetessigester	40	„	ca. 800	

Die Massenwirkungskonstante  $K$  ist nach der bimolekularen Formel berechnet,  $A$  ist die Konstante der ARRHENIUSschen Temperaturformel für  $K$ .

Bei Monochloressigsäure beginnt  $K$  erheblich zu wachsen, wenn der Alkohol-



gehalt des Lösungsmittels auf mehr als 50%, gesteigert wird.  $\alpha$ -Brompropionsäure reagiert gleichzeitig in mehreren Richtungen, so daß *K* nicht feststellbar ist. In Äthylenbromid wird das erste Bromatom sehr viel rascher substituiert als das zweite. Im Aceton-Wassergemisch als Lösungsmittel steigt das *K* der ersten Reaktionsstufe um fast das Dreifache, wenn der Acetongehalt von 40 auf 66% steigt. Es werden die Literaturangaben über den chemischen Verlauf dieser Rk. zusammengestellt. Monochloraceton wurde wegen der Heftigkeit der Rk. bei 0° untersucht. *K* ließ sich nicht feststellen. Bei 20° wurde, nachdem 75% umgesetzt waren, merkwürdigerweise weitere Lauge kaum noch verbraucht. Im  $\alpha$ -Bromacetessigester ist das Bromatom im Vergleich zu dem Chloratom des Chloracetons sehr stabil, die Rk. scheint hier im Gegensatz zur Chloracetonrk. rein bimolekular zu sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 343–66. 4/12. [27/7.] 1920. Stockholm, Hochschule.)

WOHL.

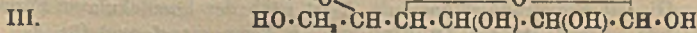
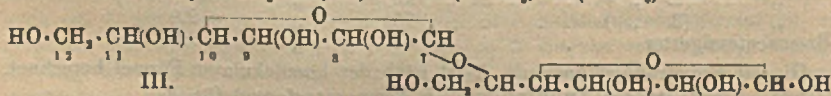
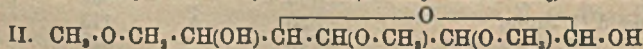
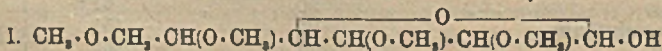
Edmund O. von Lippmann, Bericht (Nr. 75) über die wichtigsten im ersten Halbjahre 1921 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie. Im vorliegenden Teile wird über Arbeiten aus dem Gebiete der Monosaccharide berichtet, von denen hier nur die über Rhamnose u. Glucose erwähnt seien. (Dtsch. Zuckerind. 46. 414–15. 22/7. 426–27. 29/7.)

RÜHLE.

Amé Pictet und Joseph Reilly, Über das Lävulosan. Lävulosan,  $C_6H_{10}O_6$ , entsteht bei 2–3-stünd. Erhitzen von getrockneter Lävulose unter 15–20 mm auf 115–120°, Waschen mit k. absol. A., Umfällen aus  $CH_3OH$  + Ä. und Trocknen bei 100° im Vakuum. Weißes, undeutlich kristallinisches Pulver von schwachem, gleichzeitig saurem und bitterem Geschmack, F. ca. 150°. Äußerst hygroskopisch. Sl. in W., ll. in  $CH_2OH$ , wl. in k. Eg. und Pyridin, fast unl. in A. und höheren Alkoholen, unl. in Ä., Bzl., Aceton,  $CCl_4$  und PAe.  $[\alpha]_D^{20} = +18,6^\circ$  (in W.;  $c = 1,29$ ),  $+19,5^\circ$  (in  $CH_3OH$ ;  $c = 1,64$ ). Wird durch Bierhefe nicht angegriffen. Rötet fuchsin-schweflige Säure nicht. Reduziert FEHLINGSche Lsg. bei gelinder Wärme; entfärbt neutrale  $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte sofort. Beim Kochen mit W., rascher mit 1%/ig.  $H_2SO_4$  entsteht Lävulose. Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin liefert Phenylglucosazon, F. 206–207°. Beim Verdampfen der Lsg. in konz. HCl bleibt kristallisiertes Lävulosylchlorid zurück. Lävulosan dürfte daher wie das Glucosan eine Äthylenoxydbrücke enthalten. — Trinitrat,  $C_6H_7O_8(NO_3)_3$ . Mit Salpeterschwefelsäure bei 0°. Nadeln aus A., F. 139–140°. Identisch mit dem von WILL und LENZE beim Nitrieren von Lävulose erhaltenen  $\alpha$ -Trinitrat. — Triacetat,  $C_6H_7O_8(C_2H_5O)_3$ . F. 85°. — Tribenzoat,  $C_6H_7O_8(C_6H_5O)_3$ . Rechteckige Tafeln aus Eg., F. 125–126°. Ll. in k. Chf. Aceton, Bzl., Essigester, l. in  $CH_3OH$ , A.,  $CCl_4$ , swl. in Ä., unl. in PAe. (Helv. chim. Acta 4. 613–16. 1/7. [24/5.] Genf, Univ.)

RICHTER.

P. Karrer und F. Widmer, Polysaccharide. VII. Die Konstitution der Cellobiose. (VI. vgl. KARRER und NÄGELI, Helv. chim. Acta 4. 263; C. 1921. I. 936.) Durch Spaltung von Heptamethyl- $\beta$ -methylcellosid (Helv. chim. Acta 4. 174; C. 1921. I. 936) mit sd. 5%/ig. HCl entstehen Tetramethylglucose (I.) und Trimethylglucose (II.), woraus sich für Cellobiose die Formel einer  $\delta$ - $\beta$ -D-Glucosido-D-glucose

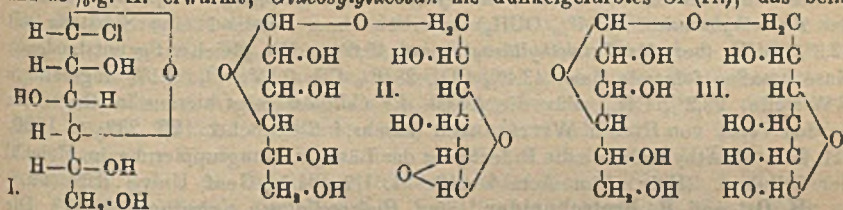


(III.) ergibt (vgl. auch KARRER, Naturwissenschaften 9. 399; C. 1921. III. 214;



HAWORTH und HIRST, Journ. Chem. Soc. London 119. 193; C. 1921. III. 29). Die Trennung der Glucosen wurde über die Anilide bewerkstelligt. *Tetramethylglucoseanilid*. Weiße Nadeln aus A., F. 137°. — *Trimethylglucose*. Nadeln, F. 115°.  $[\alpha]_D^{17} = +104,2^\circ \rightarrow +69,0^\circ$ . Das Heptamethylmethyleellosid von HAWORTH und HIRST ist wahrscheinlich ein Gemenge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verb. gewesen. (Helv. chim. Acta 4. 295–97. 2/5. [14/3.] Zürich, Univ.) RICHTER.

Amé Piotet und Pierre Castan, *Über  $\alpha$ -Glucosylchlorid und über ein neues Disaccharid ( $\alpha$ -Glucosidoglucose)*. (Vgl. Helv. chim. Acta 3. 645; C. 1920. III. 879.) Dampft man die Lsg. von Glucosan in konz. HCl nach der Neutralisation mit BaCO<sub>3</sub> auf dem Wasserbade ein und extrahiert mit A., so entsteht  $\alpha$ -Glucosylchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl (I.), farblose, durchscheinende M., ll. in k. W.; Cl wird erst in der Wärme durch AgNO<sub>3</sub> fällbar. Gibt mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat  $\alpha$ -Acetochlorglucose (F. 83°), mit alkoh. NaOCH<sub>3</sub>  $\alpha$ -Methylglucosid (F. 165°). — Eine Lsg. von Glucosan in CH<sub>3</sub>OH gibt mit alkoh. KOH einen Nd. von Kaliumglucosan, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>K, sehr hygroskopisch. Das K dürfte in das primäre Hydroxyl eingetreten sein, da Lävoglucosan mit KOH keine Fällung gibt. Liefert, mit Glucosylchlorid und 95%ig. A. erwärmt, *Glucosylglucosan* als dunkelgefärbtes Öl (II.), das beim



Kochen mit W. in  $\alpha$ -Glucosidoglucose (III.) übergeht. Krystallwasserhaltige Krusten, schm. bei 90°, verliert dann W. u. schm. erneut bei 187°; sl. in W., wl. in CH<sub>3</sub>OH und A., unl. in Ä.  $[\alpha]_D^{20} = +12,02^\circ$  (in W.; c = 2,62), Endwert nach 48 Stdn. +10,51°. Schmeckt bitter. Rötet fuchsin-schweflige Säure nicht, reduziert in der Wärme FEHLINGSche Lsg. Beim Kochen mit HCl entsteht ausschließlich Dextrose. Das neue Disaccharid ist verschieden von Maltose und, wie der genaue Vergleich zeigte, auch von Gentiobiose. Wird durch Emulsin nicht hydrolysiert. *Osazon der  $\alpha$ -Glucosidoglucose*. Hellgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 173–174°. Mischschmelzpunkte mit Gentiobiose, bezw. Gentiobiosazon ergaben starke Depressionen. Die beiden Zucker sind vermutlich strukturisomer. Auch Lävoglucosan und die inneren Anhydride der Galaktose, Lävulose und Maltose geben mit HCl Additionsprodd. (Helv. chim. Acta 4. 319–24. 2/5. [15/3.] Genf, Univ.) RICHTER.

A. Lottermoser, *Die Konstitution der Jodstärke*. Die Messung des Potentials Jod-Jodion in einer *Jodstärkelslg.* ergab die typische Adsorptionskurve  $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/p}$  (FREUNDLICH). — Vf. benutzte das praktisch konstante Verteilungsverhältnis zwischen wss. Jodlsgg. und CCl<sub>4</sub>-Lsgg., um in dem System Stärke, wss. und CCl<sub>4</sub>-Lsg. aus der Konz. der Lsg. in CCl<sub>4</sub> die Konz. des GesamtJ in wss. Lsg. außerhalb der Stärke und auch die von der Stärke absorbierte Jodmenge zu berechnen. Aus diesen Best. ergaben sich Punkte der Adsorptionskurve für Gesamtjod, welche in boster Übereinstimmung mit denen aus den Potentialmessungen bestimmten standen. Es schien sich die Annahme, daß KJ von Stärke nicht merklich adsorbiert wird, zu bewahrheiten. — Dagegen zeigten bei konstant gehaltener  $\frac{1}{10}$ , n. KJ-Konz. die nach der Verteilungsmethode gewonnenen Werte Abweichungen in dem Sinne, daß scheinbar nach der Verteilungsmethode mehr J bei gleicher Gesamtkonz. in der wss. Phase von der Stärke aufgenommen worden war als nach der anderen Methode. — Es konnte festgestellt werden, daß die Adsorption von Jodid durch



Stärke neben der J-Adsorption ganz in den Hintergrund tritt. — Durch Kombination der Potentialmessungen mit der Verteilung zwischen Stärke, was. Lsg.  $\text{CCl}_4$  wurde versucht, gleichzeitig die von der Stärke adsorbierten Mengen freien J und Trijodions zu bestimmen. Die Verss. haben gezeigt, daß zwar auch Trijodion neben freiem J von der Stärke adsorbiert wird, daß aber die Menge des ersteren gegenüber der des freien J stark zurücktritt, sich nur bei  $\frac{1}{100}$  n. KJ-Lsg. bemerkbar macht, bei an Gesamt-KJ  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{6}$  n. Lsgg. gänzlich vernachlässigt werden kann. Immerhin bestätigen die Verss. die Feststellung von MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 688), daß zur Blaufärbung der Stärke durch J die Ggw. von Jodionen notwendig ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 427—28. 16/8. [22/7.\*] Dresden.) JUNG.

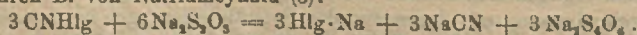
**Joseph Reilly**, *Über die Destillation der Methylcellulosen unter vermindertem Druck*. Zur Verwendung gelangten nach den Angaben von WOODHOUSE u. DENHAM dargestellte Methylcellulosen. *Dimethylcellulose* (28,1%  $\text{OCH}_3$ ) lieferte bei der Dest. unter 10—15 mm 50% methylierte Produkte, darunter *Dimethyläcylglucosan*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$ . Nach dem Trocknen im Vakuum farblose, gläserne M. Bei der Hydrolyse mit 1%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht *Dimethylglucose*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$ . Harte, zerreibbare M. Ebenso verhält sich Methylcellulose mit 33,4%  $\text{OCH}_3$ . Bei der Dest. der *Trimethylcellulose* (43,7%  $\text{OCH}_3$ ) unter 1—2 mm entstand eine Substanz mit 42,3%  $\text{OCH}_3$  (ber. für *Trimethyläcylglucosan* 45,6%). Die gleichzeitig entstandenen Gase besaßen folgende Zus.: 43,4%  $\text{CO}_2$ , 28,9%  $\text{CO}$ , 0,15%  $\text{O}_2$ , 3,1% ungesättigte KW-stoffe, 23,2%  $\text{CH}_4$ . Für die *Konst. der Cellulose* folgt hieraus im Gegensatz zu den Verss. von HESS u. WITTELSBACH (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 232; C. 1920. III. 232) mit Äthylcellulose die Präexistenz der Äcylglucosangruppierung im Molekül der Cellulose. (Helv. chim. Acta 4. 616—21. 1/7. [24/5.] Genf, Univ.) RICHTER.

**H. Ost** und **B. Bretschneider**, *Sind Hydrocellulosen einheitliche Stoffe?* Die *Viscositäten* sowohl wie die *Acetylierungen* beweisen, daß die beim Kochen der GIRARDSchen *Hydrocellulosen* (vgl. OST, Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1892; C. 1911. II. 1518) mit Kalkmilch verbleibenden Rückstände keine „Cellulose“ sind; sie sind im wesentlichen dasselbe wie die ganzen, nicht gekochten Hydrocellulosen; nur in den Kupferzahlen weichen sie etwas voneinander ab. Vf. halten an ihrer Ansicht fest, daß die Hydrocellulosen als ziemlich einheitliche Abbauprodukte der Cellulose zu betrachten sind mit kleinerem Molekül. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 422—23. 12/8. [8/7.]) JUNG.

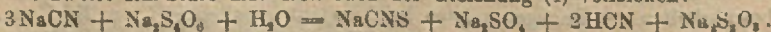
**Albin Kurtenacker**, *Über die Reaktion zwischen Halogencyaniden und Natriumthiosulfat*. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die Rk. zwischen *Halogencyaniden* und *Thiosulfat* in neutraler Lsg. nach der Gleichung (1) verläuft ( $\text{Hlg} = \text{Halogen}$ ):  

$$3\text{CN}\cdot\text{Hlg} + 5\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Hlg}' + 2\text{CNH} + \text{CNS}' + \text{SO}_4'' + 2\text{S}_2\text{O}_3''$$

MEINEKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 2. 157; C. 92. II. 1003) hat die B. von Rhodan bei der Jodcyanid. übersehen. DIXON und TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London 103. 974; C. 1913. II. 947) sind, wahrscheinlich infolge unzuverlässiger Analysemethoden, zur Aufstellung einer falschen Gleichung gelangt. In saurer Lsg. wird Thiosulfat glatt zu Tetrathionat oxydiert ohne B. von Sulfat oder Rhodan (2):  $\text{Hlg}\cdot\text{CN} + 2\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{H} = \text{Hlg}' + \text{CNH} + \text{S}_4\text{O}_6''$ . Das Auftreten alkalischer Rk. beim Mischen neutraler Lsgg. von Bromcyan und Thiosulfat wird bedingt durch B. von Natriumcyanid (3):



Die zweite Rk.-Stufe muß sich nach der Gleichung (4) vollziehen:

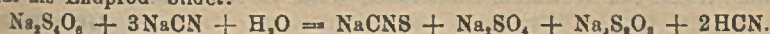


Die alkalische Fl. wird wieder neutral. Die letzte Gleichung (4) mit 3 summiert, gibt die Bruttogleichung (1). Die Verhältnisse, unter denen MACKENZIE u. MARSHALL (Proceedings Chem. Soc. 24. 199; C. 1908. II. 1980) die B. von Sulfat konstatierten, sind mit den hier eingehaltenen nicht vergleichbar. — Die Methode von BARNES



und SIDDLE zur *Best.* von Rhodan ist nicht anwendbar, wenn die Lsg. außer Rhodan noch Cyan enthält. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 243—49. 24/5. [12/3.] Brönn, Deutsche Techn. Hochschule.) JUNG.

Albin Kurtenacker und Albert Fritsch, *Über die Einwirkung von Cyanid auf Tetrathionat.* Die Rk. zwischen Halogencyanid u. Thioisulfat (KURTENACKER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 249; vorsteh. Ref.) ließ darauf schließen, daß Cyanid und Tetrathionat bei Zimmertemp. so miteinander reagieren, daß sich Thioisulfat als Endprod. bildet:



Dagegen verläuft die Rk. von J. E. MACKENZIE und H. MARSHALL (Journ. Chem. Soc. London 93. 1726; C. 1908. II. 1980) unter B. von Sulfit. Vf. untersuchten daher den Verlauf der Rk. und stellten fest, wieweit ihn die Versuchsbedingungen abändern. Verss. mit Lsgg. von reinem Natriumtetrathionat und mit jodidhaltigen Lsgg. ergaben keinen Unterschied. Bei Anwendung von etwa  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. erfolgt im allgemeinen bei Zimmertemp. keine B. von Sulfit; das Mengenverhältnis von Cyanid zu Tetrathionat ist gleichgültig. Die Temp. spielt insofern eine Rolle, als die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedriger Temp. herabgesetzt wird. Bei 20—25° verläuft die Rk. in 1—2 Min. quantitativ, bei 15° werden in derselben Zeit nur etwa 80—90% umgesetzt, bei 5° etwa 20%. Überschuß an Alkali bewirkt keine Sulfitbildung, auch nicht bei 1-stünd. Stehen des Rk.-Gemisches. B. von Sulfit tritt bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. nur ein, wenn man die neutrale Lg. längere Zeit bei Siedetemp. hält oder die alkal. Lsg. zum Sieden erhitzt. Dabei war aber die B. von Sulfit nicht quantitativ. Bei 1 Stde. Erhitzen der neutralen Lg. waren ca. 10%, bei gleich langem Erhitzen der alkal. Lg. ca. 25%, bei kurzem Aufkochen der alkal. Lg. ca. 4% der theoretischen Menge Sulfit gebildet. Quantitativ entsteht Sulfit nur, wenn man, wie A. GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 509; C. 1906. I. 893) 10—20mal konzentriertere Lsgg. anwendet und diese in Ggw. überschüssigen Alkalis 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. In neutraler Lg. werden bei diesen Konz. nach 1-stünd. Stehen bei Zimmertemp. nur ca. 10% Sulfit gebildet. Die Angabe von MACKENZIE u. MARSHALL, daß die Rk. in neutraler Lg. bei Zimmertemp. momentan und quantitativ unter B. von Sulfit verläuft, ist demnach auch für die hohen Konz. unzutreffend. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 202—8. 1/7. [20/4.] Brönn, Techn. Hochsch.) BENARY.

J. P. Wibaut, *Das Verhalten von amorphem Kohlenstoff und Schwefel beim Erhitzen. Über Kohlenstoffsulfide.* Unters. über beim Erhitzen von Zuckerkohle u. S. entstehende Prodd. — Die durch längeres Erhitzen von Zucker (24 g) in einem Porzellanrohr auf 1000° erhaltene Kohle (20 g), die 0,30% Asche, 98,68% C, 0,49% H<sub>2</sub>O, 0,48% chemisch gebundenes H enthielt, wurde mit 8 g S in 1 Stde. von 510 auf 760°, dann in 90 Minuten auf 975° erhitzt, wobei sich ständig von 600° an H<sub>2</sub>S entwickelte; nach Abkühlen wurde nochmals in 2 Stdn. auf 1000° erhitzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. darauf gehalten. Das Prod. enthielt 1,98% S. Durch Extraktion mit Lösungsmitteln (Toluol) wurde kein S gel.; durch Evakuieren bei 100—1060° trat nur geringe B. von H<sub>2</sub>S ein, das bleibende Prod. enthielt noch 1,87% S. Durch Schütteln mit Br<sub>2</sub> wurden nur 9—13,5% der vorhandenen S oxydiert. Durch andauerndes Erhitzen im H<sub>2</sub>-Strome bei 500—800° gelingt es aber, praktisch allen S in H<sub>2</sub>S überzuführen. Erhitzen im N<sub>2</sub>-Strome bewirkte nur geringe S-Abnahme, bis zu 1,75% S. Beim Erhitzen von 75% C + 25% S im N<sub>2</sub>-Strome wurde nur wenig S an C gebunden, dagegen entstand im S-Dampf aus C ein Prod. bei 550° mit 0,91% S, bei 895° mit 1,53% S. — Die Bindung des S scheint chemischer Natur zu sein (B. von H<sub>2</sub>S mit H<sup>+</sup>) nicht durch Adsorption bedingt; vielleicht sind die S Atome an Restvalenzen, die beim Zusammentreten der C-Atome zu amorphem Kohlenstoff übrigbleiben, gebunden; vielleicht ist die verschiedene Größe diese Restaffinität bei



verschiedenen Kohlenarten maßgebend für die Höhe der S Aufnahme; so gelang es, aus Holzkohle  $\frac{1}{2}$  S ein Prod. mit 3,5% S herzustellen, das auch nach Erhitzen im Vakuum noch 2,7% S enthielt, dann konstant blieb und sich gegen Oxydationsmitteln wie oben genanntes Präparat verhielt. Diese synthetischen Kohlenstoff-sulfide zeigen große Ähnlichkeit mit Steinkohlenkoks in bezug auf den darin enthaltenen S. — Hinweis auf die Darst. einer kohlenartigen M. mit 39% S aus  $C_2S_2$  durch STOCK und PRAETORIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3569; C. 1913. I. 237). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 86—95. 5/8. [28/5.\*]) GROSZFIELD.

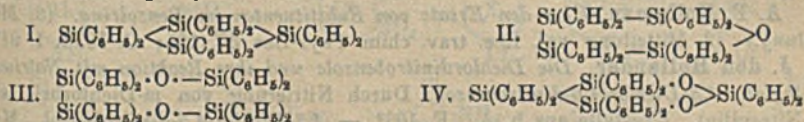
W. Herz und Julius Meyer, *Anwendbarkeit der Mendelejeffschen Regel auf Benzol und halogenierte Benzole*. Unterss. von MEYER u. MYLIUS (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 95. 349; C. 1920. III. 583) über die Volumänderung der Fl. mit wachsender Temp. ergaben keine genaue Übereinstimmung mit der MENDELEJEFFSchen Gleichung. Vf. prüfen, ob diese Abweichungen mit dem molekularen Zustande der Fl. zusammenhängen. Die Berechnung wird an *D. Best. des Benzols* und der *halogenierten Benzole* ausgeführt und gefunden, daß die MENDELEJEFFSche Regel innerhalb der Genauigkeit der Versuchsdaten gleichmäßig für Fl. und Flüssigkeitsgemische gilt. Da die Konst. aus den Unterschieden der D.D. berechnet wird, machen sich die Versuchsfehler hier in verstärktem Maße geltend. Bei 10—100-mal größerer Genauigkeit der Dichtebest. würde die MENDELEJEFFSche Gleichung vielleicht einen Unterschied der beiden Arten von Fl. erkennen lassen. Wahrscheinlich läßt sich die Konst. der Gemische n. Fl. additiv berechnen. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 381—87. 24/3. [11/1.] Breslau, Univ.) BREHMER.

W. Herz, *Zur Kenntnis der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 63; C. 1914. I. 1734, ferner HERZ u. MEYER, Ztschr. f. physik. Ch. 97. 381; vorst. Ref.) THORPE u. RÜCKE haben für die Wärmeausdehnung der Fl. die Formel  $\frac{V_s}{V_t} = \frac{a\vartheta - T}{a\vartheta - 273}$  abgeleitet. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 45. 135. [1884.]) Vf. untersucht den Gültigkeitsbereich der Konstante *a*. Zwischen 50 u. 200° findet er *a* niemals konstant, sondern für einen bestimmten Stoff mit steigender Temp. sinkend (mit Ausnahme eines Wertes bei Methylalkohol). Bei homologen Reihen wächst *a* mit größerem Mol.-Gew., eine Ausnahme bilden die Fettsäuren. Auch bei den verschiedenen *substituierten Halogenbenzolen* wachsen die *a*-Werte mit höherem Mol.-Gew. und fallen mit steigender Temp. bei jedem einzelnen Stoffe. Elemente und anorganische Verbb. zeigen ähnliches Verh. Die Werte von *a* liegen bei allen Stoffen zwischen 1,5 und 2,1. Nur beim W. wurden andere Werte gefunden, was auf die Dichteanomalie desselben zurückzuführen ist. Der Wert *a* spielt auch eine Rolle in der von OSWALD u. DAVIES herrührenden Formulierung der Ausdehnung von Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 61; C. 1912. I. 706; Philos. Magazine 23. 657; C. 1912. II. 12), wobei der Ausdehnungskoeffizient aus der kritischen Temp. berechnet werden kann, er ist um so kleiner, je höher die kritische Temp. liegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 376—80. 24/3. [11/1.] Breslau, Physikal.-chem. Abt. d. Univ.) BREHMER.

W. Herz, *Die Wärmeausdehnung geschmolzener Salze*. Zur Ergänzung früherer Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 376; vorst. Ref.) prüft Vf. die MENDELEJEFFSche Gleichung für die Wärmeausdehnung von Fl. an den Dichtebest. geschmolzener Salze von JAEGER (Ztschr. f. anorg. Ch. 101. 1; C. 1918. I. 325). Sie gilt auch hier mit großer Annäherung, ebensogut wie die von JOMGER benutzte einkonstantige Formel, annähernd so gut wie die für einige Fälle von JAEGER angewandte Gleichung mit zwei Konstanten. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 98—102. 17/6. [14/4.] 1921. Breslau.) WOHL.



Frederic Stanley Kipping und James Edwin Sands, *Organische Derivate des Siliciums. Teil XXV. Gesättigte und ungesättigte Siliciumkohlenwasserstoffe*,  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ . (Teil XXIV.: vgl. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 119. 647; C. 1921. III. 624.) Aus dem halogenfreien Prod., das bei der Einw. von Na auf Diphenylsilicylechlorid entsteht, wurden 2 *Verbb.*  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$  isoliert. Der *ungesättigten Verb.* schreiben Vff. die Struktur I. zu; sie bildet ein kristallinisches Jodid  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{J}_2$  und ein *Dichlorid*; bei der Hydrolyse liefert sie ein Gemisch von wenigstens 4 *Verbb.*, darunter ein *Oxyd* der Zus. II. Eines der Prodd. bei der Einw. von Nitrobenzol auf den „*ungesättigten*“ Si-KW-stoff ist eine kristallinische *Verb.* von der Zus.  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{O}_2$  (III. oder IV.). Eine dieser Formeln kommt auch einer anderen *Verb.* zu, die entsteht, wenn der „*gesättigte*“ Si-WK-stoff mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert oder nach der Einw. von Br hydrolysiert wird, oder wenn  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{O}$  in Eg.-Lsg. mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert, in Aceton mit Piperidin oder in Bzl.-Lsg. mit feuchtem J behandelt wird. — Beide *Verbb.*  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$  geben bei der Hydrolyse mit feuchtem Piperidin nur Diphenylsilicol und dessen Kondensationsprod.

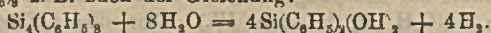


**Experimentelles.** Einw. von Na auf Diphenylsilicondichlorid: Man fügt das mit Toluol oder Xylol verd. Chlorid allmählich zum Na unter Toluol. Die Reaktionswärme hält nach jedesmaligem Zusatz die Fl. einige Min. im Sieden. — Der „*ungesättigte*“ Si-KW-stoff,  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ , scheidet sich aus der Toluollsg. ab. Aus sd. Bzl. kurze, flache Prismen, F. etwa 335°. Fast unl. in den meisten der gewöhnlichen organischen Lösungsmittel bei Zimmertemp., etwas l. in Bzl. und Toluol. Ziemlich ll. in sd. Anilin, Benzylalkohol und Phenol. Wird kaum angegriffen von sd. wss. Alkalien, nur langsam durch alkoh. Lsg. von  $\text{NaOCH}_3$ ; durch feuchtes Piperidin wird es rasch zers. — *Octaphenyläjdiodsilicotetran*,  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{J}_2$ . Übergießt man den Si-KW-stoff mit Bzl. und fügt J hinzu, so geht er als Jodid in Lsg. Es färbt sich am Licht und in feuchter Luft rötlich u. schließlich gelblich-braun. Aus Ä. + Bzl. stark lichtbrechende, sehr spitze, rhomboedrische Platten, F. oberhalb 250°. Swl. in k. Ä., ziemlich l. in k. Bzl. — *Octaphenylsilicotetran-oxyd* (II.). B. durch Hydrolyse des Jodids mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  in Acetonlsg. oder mit Anilin und W. F. unbestimmt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens und der Beschaffenheit der Krystalle, 220–260°. — Swl. in k. A., Aceton, Eg., Ä., PAo., ziemlich ll. in k. Bzl. und Chlf. Aus h. Essigester, Nitrobenzol und Anilin lange, durchsichtige Prismen. — Bei der Einw. von Tetrachloräthan auf den „*ungesättigten*“ Si-KW-stoff — die Lsg. kocht man 3–5 Min. — entsteht ein kristallinisches Prod. vom F. 180°, wahrscheinlich das *Dichlorid*,  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Cl}_2$ . — *Verb.*  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{O}_2$  (III. oder IV.). B. durch Erwärmen des „*ungesättigten*“ Si-KW-stoff in Nitrobenzollsg. (2–10 Min.). Nitrobenzol wird im Dampfstrom abgelassen. Aus k. Aceton + wenig Nitrobenzol derbe, glänzende Formen, aus h. Aceton dünne Nadeln. Ll. in k. Bzl. und Chlf., weniger in Essigester, nur wl. in k. Aceton und swl. in A. Dimorph; F. bei raschem Erhitzen ziemlich scharf bei 245–246°, nach dem Wiedererstarren bei 190°. — Verhält sich nicht wie ein Peroxyd. — *Rhomboedrisches Oxyd*,  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{O}_2$  (III. oder IV.). Als Nebenprod. bei der Darst. von II. zuerst aufgefunden. Dimorph; aus Essigester, Chlf. und Bzl. gewöhnlich rhomboedrische Krystalle, aus h. Bzl. auf Zusatz von Aceton zuweilen lange Nadeln, die sich in Berührung mit der Mutterlauge in kleine, rhomboedrische Prismen verwandeln. F. 221–222°. — „*Gesättigter*“ Si-KW-stoff,  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ . Aus der Toluolmutterlauge des „*ungesättigten*“ Isomeren. Aus Essigester kurze, rechtwinklige Prismen, die



bei 400° noch nicht schm., sich nach kurzer Zeit aber in eine leimartige M. verwandeln. Sll. in k. Bzl., ll. in k. Chlf. und h. Essigester, nur wl. in sd. Eg., fast unl. in k. Aceton, Ä. und A. Im Gegensatz zur „ungesättigten“ Verb. chemisch träge. (Journ. Chem. Soc. London 119. 830—47. Juni. [17/2.] Nottingham, Univ.) So.

Frederic Stanley Kipping und James Edwin Sands, *Organische Derivate des Siliciums. Teil XXVI. Piperidin als analytisches Reagens.* (Teil XXV.: vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 830; vorst. Ref.) Durch Erwärmen mit feuchtem Piperidin werden Si Verbb. leicht unter Entw. von H<sub>2</sub> zers., der „ungesättigte“ Si-KW-stoff Si<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> z. B. nach der Gleichung:



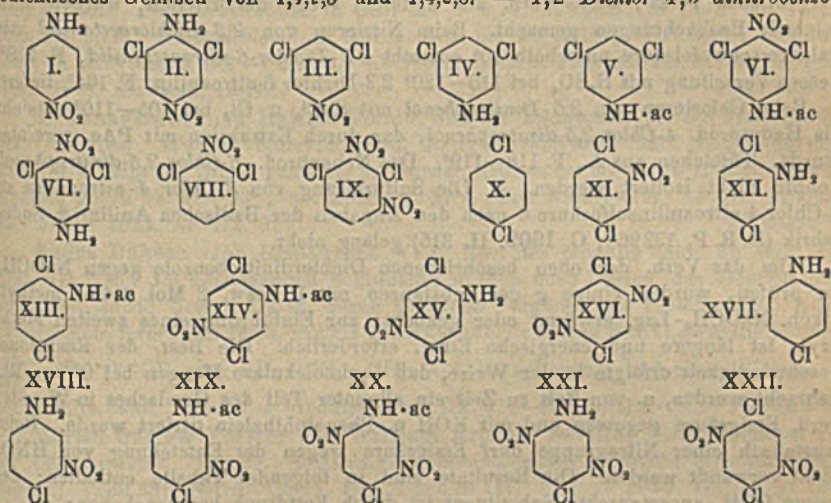
Die Best. des H<sub>2</sub> gibt besser Aufschluß über die Zus. der Si Verbb. als die Best. des Si. — *Hexaphenylsilicoäthan* und *d,l-Diphenyl-diäthylpropylsilicoäthan* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 647; C. 1921. III. 624) entwickelten mit Piperidin keinen H<sub>2</sub>. (Journ. Chem. Soc. London 119. 848—50. Juni. [17/2.] Nottingham, Univ.)

SONN.

A. F. Holleman, *Über den Ersatz von Substituenten im Benzolring.* (3. Mitteilung.) (2. Mitteilung vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 195; C. 1918. I. 917.)  
 A. J. den Hollander, *Die Dichlordinitrobenzole und ihre Reaktion mit Natrium-methylat.* *1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol.* Durch Nitrierung von m-Dichlorbz. (aus m-Nitranilin). Krystalle aus h. A., F. 103°. — *1,3-Dichlor-4,5-dinitrobenzol.* Man erhitzt die Diazolsg. aus *2,6-Dichlor-4-nitroanilin* zum Sieden, wäscht den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallbrei bis zur neutralen Rk., desgleichen den beim Verd. der Mutterlaugen ausgeschiedenen Nd. und destilliert mit Dampf; Ausbeute 75% der Theorie an *1,3-Dichlor-5-nitrobenzol*, das durch Nitrieren in die Dinitroverb. übergeführt wird. F. 98°. — *1,3-Dichlor-2,5-dinitrobenzol.* Man verwandelt p-Nitranilin in *2,6-Dichlor-4-nitroanilin*, behandelt die Suspension desselben in HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) bei 0° mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gießt auf Eis und versetzt mit NaNO<sub>2</sub>. Flache Prismen aus A., F. 114°. — *1,3-Dichlor-2,4-dinitrobenzol* wurde auf dem durch die Formeln (I.—IX.) angedeuteten Wege erhalten. III. wird mit Fe + HCl bei 60 bis 70° reduziert. 20 g von VIII. werden einige Stdn. mit 60 g HNO<sub>3</sub> (D. 1,54) auf dem Wasserbade erhitzt. Gelbgrüne Nadelchen aus A., F. 70—71°. — *1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol.* Durch Nitrierung von p-Chloracetanilid und Ersatz von NH<sub>2</sub> durch Cl oder durch Nitrierung von p-Dichlorbenzol nach JUNGFLAISCH (Ann. de chimie [4] 15. 259). Man kocht 50 g Dichlorbenzol 2 Stdn. mit 150 g HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) und 375 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) und trennt 1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol von den als Nebenprod. entstandenen 1,4,2,3- und 1,4,2,5-Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus A.; die so erhaltene Verb. ist identisch mit der nach JUNGFLAISCH dargestellten. Gelbgrünliche Blättchen, F. 105—106°. — *1,4-Dichlor-2,3-dinitrobenzol.* Die Konst. der aus p-Dichlorbenzol erhaltenen, wahrscheinlich mit dem β-Isomeren von JUNGFLAISCH identischen Verb. folgt aus der Synthese aus *3,6-Dichlor-2-nitroacetanilid* durch Verseifung und Ersatz von NH<sub>2</sub> durch NO<sub>2</sub>. Farblose Nadelchen aus A., F. 103°. — *1,4-Dichlor-2,5-dinitrobenzol.* Das 1. Darstellungsverf. wird durch Formel (X.—XVI.) wiedergegeben. Red. von XI. zu XII. durch Fe + HCl, Nitrierung von p-Dichloracetanilid (XIII.) mit 300 cem HNO<sub>3</sub> (D. 1,51) auf 100 g bei -5°, Trennung von mitentstandenen *2-Nitro-3,6-dichloracetanilid* durch Extraktion mit Bzl., Verseifung von XIV. (im Original, wohl durch Druckfehler [XIII]). Der Ref. mit 5 Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (blaßgelbe Blättchen aus A., F. 157°) und Ersatz von NH<sub>2</sub> durch NO<sub>2</sub>. Gelbliche Nadelchen aus h. A., F. 119°. 2. Verf. (XVII.—XXII.). *4-Chlor-3-nitroacetanilid* (XVIII.) gibt mit Salpeterschwefelsäure bei -5° *4-Chlor-3,6-dinitroacetanilid* und *4-Chlor-2,3-dinitroacetanilid*; man verseift mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 110°, diazotiert, destilliert mit Dampf u. krystallisiert aus h. A., wobei sich XXII. zuerst abscheidet. Entsteht auch bei



der Nitrierung von *p*-Dichlorbenzol nach JUNGLEISCH, wie von VAN HAEFTEN (Diss., Delft 1920) durch Behandlung des rohen Nitroprod. mit überschüssigem 4-n. alkoh.  $\text{NH}_3$  zunächst in der Kälte, dann in der Wärme bewiesen wurde, wobei die Isomeren in Amine übergehen. Die Angaben von MORGAN und NORMAN (Journ. Chem. Soc. London 81. 1378. 1382; C. 1902. II. 1189) und von HARTLEY und COHEN (Journ. Chem. Soc. London 85. 868; C. 1904. II. 518) konnten nicht bestätigt werden. Das bei  $81^\circ$  schmelzende Produkt von NASON (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1602; C. 1919. I. 618) war vermutlich ein entektisches Gemisch von 1,4,2,5 und 1,4,2,3. — 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol.



Durch Nitrierung von *o*-Dichlorbenzol, das durch Diazotieren von *o*-Chloranilin nach HOLLEMAN und VAN DER LINDEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 315; C. 1912. I. 219) und Dest. mit Dampf völlig farblos erhalten werden kann. Farblose Blättchen aus A., F.  $110^\circ$ . Bewirkt heftige Reizung der Haut. — 1,2-Dichlor-3,4-dinitrobenzol. *m*-Nitroacetanilid wird in 2,3-Dinitroacetanilid verwandelt und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $110^\circ$  zu 2,3-Dinitroanilin verseift. Die Überführung desselben in 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol nach DE MOOY (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 9; C. 1916. I. 47) wurde in einigen Punkten verbessert; Ausbeute  $82\%$  der Theorie. Diese Verb. wird nitriert u. das Nitroprod. aus  $\text{CS}_2$  und weiter aus Lg. umkristallisiert. Blaugelbe Nadeln, F.  $97^\circ$ . Oder man verwandelt 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol über 2,3-Dichloranilin in 1,2,3-Trichlorbenzol, nitriert 25 g desselben in kleinen Mengen mit 100 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5, durch Harnstoff entfärbt) durch Lösen auf dem Wasserbad und  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf  $50-60^\circ$ , verwandelt das entstandene 1,2,3-Trichlor-4-nitrobenzol, F.  $56^\circ$ , durch Erhitzen mit 4-n. alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $210-220^\circ$  in 2,3-Dichlor-6-nitroanilin, F.  $164^\circ$ , und ersetzt  $\text{NH}_2$  durch  $\text{NO}_2$ . Farblose Nadeln aus h. Lg., F.  $97^\circ$ . — 2,3-Dichlor-6-nitroacetanilid. Farblose, seidenartige Nadeln aus h. Bzl., F.  $218^\circ$ . — 1,2-Dichlor-3,5-dinitrobenzol. Durch Nitrierung von 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol, neben dem 1,2,3,4-Isomeren (s. o.), von dem es durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. und Anlesen getrennt wird, oder durch Nitrieren von *o*-Dichlorbenzol, neben dem 1,2,4,5-Isomeren (s. o.). Die Angabe von NIETZKI und KONWALDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3892; C. 1904. II. 1611), daß hierbei 1,2-Dichlor-3,4-dinitrobenzol entsteht, ist falsch. Oder man führt 2,4-Dinitrophenol nach ARMSTRONG (Journ. Chem. Soc. London 10. 12) in 6-Chlor-2,4-dinitrophenol, gelbliche Täfelchen vom F.  $112-113^\circ$ , über u. verfährt weiter wie ULLMANN und



SANÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3734; C. 1912. I. 229). Gelblichgrüne, hexagonale Tafeln, F. 56°. Mit 4-n. alkoh.  $\text{NH}_3$  bei 105° entsteht 2-Chlor-4,6-dinitroanilin, F. 157°. — 2-Chlor-4,6-dinitroacetanilid. Nadelchen aus A., zers. sich vor dem Schmelzen gegen 224°. — 1,2-Dichlor-3,6-dinitrobenzol. 2,5-Dinitroanilin gibt mit  $\text{KClO}_4$  +  $\text{HCl}$  ein Gemisch von viel 4-Chlor-2,5-dinitroanilin u. wenig 2-Chlor-3,6-dinitroanilin; man diazotiert nach GATTERMANN u. kristallisiert aus A, wobei sich zunächst 1,4-Dichlor-2,5-dinitrobenzol ausscheidet, während 1,4-Dichlor-3,6-dinitrobenzol in den Mutterlaugen zurückbleibt. Gelbe Krystalle, F. 60°. Bei vergeblichen Verss., diese Verb. auf anderem Wege darzustellen, wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. Beim Nitrieren von 2,3-Dichloracetanilid mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 10° entsteht 2,3-Dichlor-6-nitroacetanilid, F. 218°, dessen Verseifung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 110–120° 2,3-Dichlor-6-nitroanilin, F. 164°, liefert. — Beim Chlorieren von 2,5-Dinitrophenol mit  $\text{SbCl}_5$  u.  $\text{Cl}_2$  bei 105–110° entsteht als Hauptprod. 4-Chlor-2,5-dinitrophenol, das durch Extraktion mit Pae. gereinigt wurde. Täfelchen aus A., F. 118–119°. Das Nebenprod., 6-Chlor-2,5-dinitrophenol, konnte nicht isoliert werden. — Die Sulfurierung von 3-Chlor-4-nitroanilin zu 3-Chlor-4-nitroanilinsulfosäure-6 nach den Angaben der Badischen Anilin- & Soda-fabrik (D. R. P. 132968; C. 1902. II. 315) gelang nicht.

Um das Verh. der oben beschriebenen Dichlordinitrobenzole gegen  $\text{NaOCH}_3$  zu prüfen, wurden einige g der Substanzen mit 1 bzw. 2 Mol. 1,4-n. methylalkoh.  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. erwärmt oder gekocht; zur Einführung eines zweiten Methoxyls ist längere und energische Einw. erforderlich. Die Best. der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in der Weise, daß äquimolekulare Mengen bei 0° zur Rk. gebracht wurden, u. von Zeit zu Zeit ein aliquoter Teil des Gemisches in W. oder verd. Essigsäure gegossen und mit  $\text{KOH}$  u. Phenolphthalein titriert wurde. Beim Austausch einer Nitrogruppe darf Essigsäure wegen der Entstehung von  $\text{HNO}_3$  nicht verwandt werden. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten; der gegen  $\text{OCH}_3$  ausgetauschte Substituent ist durch Fettdruck hervorgehoben:

Cl	$\text{NO}_2$	$\text{K}_0$	Cl	$\text{NO}_2$	$\text{K}_0$
1,3	4,6	1,20	1,4	2,5	0,691
1,3	4,5	0,128	1,2	4,5	0,362
1,3	2,5	0,145	1,2	3,4	0,333
1,3?	2,4	0,0213	1,2	3,5	0,409
1,4	2,6	0,0248	1,2	3,6	—
1,4	2,3	0,0281			

3-Chlor-4,6-dinitroanisol. Nadeln aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 105°. — 4,6-Dinitroresorcin-dimethyläther. Ganz schwach grünliche Krystalle aus h. A., F. 157°. — 2,4-Dichlor-6-nitroanisol. Gelbe Nadeln aus A., F. 44°. Entsteht auch durch Einw. von  $\text{NaOCH}_3$  auf 1,2,4-Trichlor-6-nitrobenzol. — 2,6-Dichlor-4-nitroanisol. Seidenartige Nadelchen aus h. A., F. 98°. Entsteht auch durch Einw. von  $\text{NaOCH}_3$  auf 1,2,3-Trichlor-5-nitrobenzol. — Chlordinitroanisol unbekannter Konst. aus 1,3-Dichlor-2,4-dinitrobenzol. Grüngelbliche Blättchen aus A., F. 101–102°. Liefert mit 1 Mol. 4-n. alkoh.  $\text{NH}_3$  schon bei Zimmertemp. 2,4-Dinitrophenylendiamin-1,3, F. 260°. — 4-Chlor-2,6-dinitroanisol. Gelbliche Täfelchen, F. 66°. — 3,6-Dichlor-2-nitroanisol. Farblose Nadelchen aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 69°. — 3,6-Dichlor-4-nitroanisol. Gelbgrünliche Nadeln aus A., F. 101°. — 6-Chlor-4-nitroresorcin-dimethyläther. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 128°. — 3,4-Dichlor-6-nitroanisol. Gelbgrünliche Nadeln aus A., F. 90°. — 2,3-Dichlor-6-nitroanisol. Nadeln aus A., F. 73°. Entsteht auch aus 1,2,3-Trichlor-4-nitrobenzol und  $\text{NaOCH}_3$  bei 100°. — 2-Chlor-4,6-dinitroanisol. Fast farblose Tafeln aus A., F. 37°. — Den Schluß der umfangreichen Abhandlung bilden ausführliche Erörterungen der Substitutionsregelmäßigkeiten in qualitativer und quantitativer Hinsicht unter Zugrundelegung der Beobachtungen an den Di-



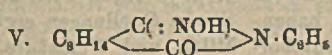
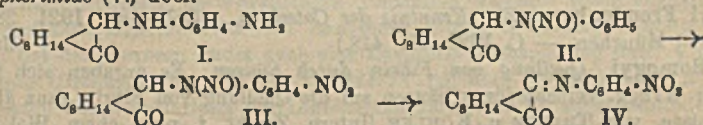
nitrobenzolen, Chlornitrobenzolen, Dichlornitrobenzolen, Chlordinitrobenzolen und Dichlordinitrobenzolen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 435—80. 15/6. [12/3.] 1920. Amsterdam, Univ.) RICHTER.

Stewart J. Lloyd, *Einige Löslichkeitsmessungen*. Gelegentlich anderer Arbeiten wurden verschiedene Löslichkeiten bestimmt, die in Tabellen angegeben werden. Die Grenzwerte seien hier in g pro l wiedergegeben. *Schwefeldioxyd* in Bzl. bei 30° 127,5, 60° 34; in Nitrobenzol bei 15° 311,4, 60° 78,6; in Toluol bei 20° 217,5, 60° 54,7; in o-Nitrotoluol bei 15° 290,8, 60° 68,8; in Essigsäureanhydrid bei —5° 196, 30° 90. *Aluminiumchlorid* in CCl<sub>4</sub> bei 4° 0,74, 34° 0,06; in Chlf. bei —15° 0,85, 25° 0,72. *Bariumchlorid* in Nitrobenzol bei 20° 0,167, 100° 0,40. *Benzoesäure* in Äthylacetat bei —6,5° 8,0, 75° 95,7. (Journ. Physical Chem. 22 300—2. April 1918. Alabama, Univ.) ZAPPNER.

T. Yanagisawa und Hajime Kondo, *Jod als Katalysator bei der Darstellung des Cumarins*. Wurden Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat mit wenig J 4 Stdn. im Ölbad gekocht, so wurden Ausbeuten bis zu 70% Rohcumarin erhalten gegen ca. 40—50% mit ZnCl<sub>2</sub> u. 27% ohne Katalysator. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 472. Juni.) SPIEGEL.

André Dubosc, *Die Hemiterpene*. (Vgl. Rev. des produits chim. 24. 307; C. 1921. III. 775.) Im vorliegenden Schlußteile werden noch Derivv. des *Isoprens* beschrieben, sowie dessen Darst. durch pyrogene Vorgänge aus verschiedenen Ausgangsstoffen, ferner das *Teren*, isoliert von FRIEDEL, dem nach BRUYLANTS die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH} \end{matrix}$  oder  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$  zukommt, und einige Polymere der Hemiterpene. (Rev. des produits chim. 24. 371—75. 30/6.) RÜHLE.

Martin Onslow Forster und William Bristow Saville, *Untersuchungen in der Camphenreihe*. Teil 39. *p-Aminophenylaminocampher* (*Camphoryl-p-phenylen-diamin*). (Teil 38: Journ. Chem. Soc. London 117. 753; C. 1920. III. 477.) Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf das Nitrosamin von *Phenylaminocampher* (II) entsteht ein Gemisch der o- und p-Nitroverb. (III), aus denen mit alkoh. Alkali o- und p-Nitrophenyliminocampher (IV.) erhalten wird. Das Nitrosamin (II) selbst geht bei der Behandlung mit alkoh. Alkali in das isomere Oxim des *N-Phenylcampherimids* (V.) über.



Experimentelles. *Phenylaminocampher* entwickelt mit konz. HNO<sub>3</sub> eine charakteristische, tiefrote Färbung, die innerhalb einiger Stdn. in Hellbraun übergeht. — *Chlorhydrat*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, HCl. F. 199° unter Gasentw. — *Acetylderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. F. 104°. [α]<sub>D</sub> = —35,3°. — *Dinitroderiv.*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. In Eg.-Lsg. mit HNO<sub>3</sub>. Aus sd. A., F. 191°; aus Aceton, F. 204°. [α]<sub>D</sub> = —120,7°. — *Phenylnitrosoaminocampher*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (II). Aus A. kleine Nadeln, F. 74°. In Chlf. [α]<sub>D</sub> = —3,6, nach einigen Stdn. +6,5°. — *N-Phenylcampherimid*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus sd. PAe. + Essigester kleine Nadeln, F. 155°. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine intensive Rotfärbung. In Chlf. [α]<sub>D</sub> = 247,6°. — *Benzoylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus A. krystallisiert, F. 177°. In Chlf. [α]<sub>D</sub> = 122,4°. o- u. p-Nitrophenylnitrosoaminocampher, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (III). In Eg.-Lsg. mit 70% ig. HNO<sub>3</sub> + Eg. Das Rohprod. wurde im Soxhlet mit PAe. extrahiert (8 Stdn.) — p-Verb. Aus Aceton strohgelbe Nadeln, F. 158° unter Zers., wl. in sd. A. In Chlf. [α]<sub>D</sub> = 35,0°. — o-Verb. Im PAe.-Extrakt und in der Acetonmutterlauge. Nach



dem Umfällen aus h. Bzl. mit h. PAe. aus sd. A. krystallisiert, kleine, durchsichtige, strohgelbe Prismen, F. 122° unter Zers. In Chlf.  $[\alpha]_D = 114,9^\circ$ . — *p*-Nitrophenyliminocampher,  $C_{16}H_{16}O_2N_2$  (IV). Aus Nitroverb. mit Na-Äthylat. Aus A., gelbe Krystalle, F. 136°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 372,4^\circ$ . — *o*-Nitrophenyliminocampher (IV). Aus A. glänzende, gelbe Tafeln, F. 142°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 109,4^\circ$ . Ein Gemisch (1 : 1) der beiden Isomeren schm. scharf bei 112°. — *Acetyl-p* aminophenyliminocampher,  $C_{18}H_{24}O_2N_2$ . B. durch Red. von *p* Acetylamino phenyliminocampher in A. mit Zn-Staub. Aus A., F. 167°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 87,5^\circ$ . — *Dichlorhydrat*,  $C_{18}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl$ . Glänzende Nadeln, färben sich bei etwa 150° schwach braun, schm. nicht und entwickeln kein Gas bis 190°. — *p* Aminophenyliminocampher,  $C_{16}H_{20}ON_2$ . Aus Bzl. + PAe. schwachbraune Krystalle, F. 106°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 95,1^\circ$ . Die Base ist gegen O, besonders in Lsgg., sehr empfindlich. — *Benzoylderiv.*,  $C_{21}H_{26}O_2N_2$ . Aus A, F. 206°. — *Camphorylamino phenyliminocampher*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ . Aus Aminophenyliminocampher u. Campherchinon. Aus A. + Chlf. beim langsamen Eindunsten derbe Krystalle, F. 234°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 1641^\circ$ ; in Pyridin  $[\alpha]_D = 1990^\circ$ . — *p*-Benzolazophenyliminocampher. Durch Kupplung von Phenyliminocampher mit Benzoldiazoniumchlorid, F. 169°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 118,8^\circ$ . Als Vorstufe der Rk. vielleicht die einmal erhaltenen braunen Nadeln der Diazaminoverb. vom F. 134°. — *p*-Nitrobenzolazophenyliminocampher,  $C_{21}H_{24}O_2N_4$ . Aus viel sd. A. goldglänzende Blättchen, F. 207–209°. Aus der 7–8 fachen Menge sd. Aceton tiefrote Prismen. — *p*-Sulfobenzolazophenyliminocampher,  $C_{22}H_{20}O_4N_2S$ ,  $C_6H_5O$ . Aus sd. Eg. tiefrote Nadeln, die sich bei 235° aufblähen, swl. in h. W. — *p,p*-Diphenylbisazophenyliminocampher,  $C_{44}H_{40}O_2N_4$ . Hellbraunes Pulver, aus viel sd. A. krystallisiert, F. 244°. In alkob. Lsg. färbt HCl tiefblau. — *4*-Amino-1-naphthylaminocampherchlorhydrat (*Camphoryl-1,4-naphthylendiaminchlorhydrat*),  $C_{30}H_{34}ON_2 \cdot HCl$ . B. durch Reduktion von *p*-Sulfobenzolazonaphthylaminocampher ( $C_{30}H_{32}O_2N_2S$ , tiefgrüne Krystalle, F. 213° unter Zers.) mit  $Na_2S_2O_4$ . Den Benzol-auszug schüttelt man mit verd. HCl gut durch. — *Camphoryl-1* aminonaphthyl-4-iminocampher,  $C_{30}H_{30}O_2N_2$ . Aus vorst. Verb. durch Erhitzen in A. mit Na-Acetat und Campherchinon. Aus h. A. ziegelrote Krystalle, F. 195°. In Chlf.  $[\alpha]_D = 1686^\circ$ , in Pyridin  $[\alpha]_D = 2031^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 119. 789–98. Juni. [18/5.] Royal Institution, W. 1.)

Karl Freudenberg, *Zur Kenntnis des Catechins*. (Collegium 1921. 284–88. 4/6. [20/5] München. — C. 1921. III. 418.)

B. Somogyi, *Quellung von Fibrin durch Säuren*. Es ergaben sich für die relativen Wrkgg. verschiedener Säuren auf die Quellung von Fibrin ganz ähnliche Verhältnisse, wie TRAUBE u. KÖHLER (Intern. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. 2. 62; C. 1915. II. 2) gegenüber Gelatine gefunden haben. Starke Quellungen ergaben HCl, Oxal-, Ameisen-, Essig-, Chloressig-, Phosphor-, Milch- und Weinsäure, geringe  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , besonders aber *i*-Butter- u. *i*-Valeriansäure. (Biochem. Ztschr. 120. 103–5. 3/8. [27/4.] Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

K. G. Jonas, *Zur Kenntnis der Lignin- und Huminsubstanzen*. Vortrag. Vf. ist der Ansicht, daß bei der *Entmethylierung von Lignin*, das nach WILLSTÄTTER-ZECHMEISTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2401; C. 1913. II. 1209) dargestellt wurde, mit HBr-Eg. unter Umlagerung und unter Abspaltung einer Carbonylgruppe ein weiterer Furanring gebildet wird. Im Einklang mit der Abspaltung einer Carbonylgruppe steht die Tatsache, daß sich das entmethylierte Lignin durch Behandeln mit Alkali unter Druck nicht mehr in eine Säure überführen läßt; ebensowenig läßt es sich durch sd. Phenol in Lsg. bringen. „Lignin-Willstätter“ und „Lignin-König“ (vgl. KÖNIG und RUMP, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, Verlag SPRINGER, Berlin 1914) geben dagegen Phenollignin. Die aus Lignin-König darstellbare Säure steht zu diesem im nahen Zusammenhang. Da-



gegen geht die B. einer Säure aus Lignin-Willstätter sichtlich unter Molekülverkleinerung und weitgehender Strukturänderung vor sich. Unter Abspaltung eines größeren Atomkomplexes entsteht eine braungefärbte, amorphe Säure, die auch direkt aus der Ablauge des mit Alkalien aufgeschlossenen Holzes mit Mineralsäuren gewonnen werden kann. Diese *Ligninsäure* enthält die im Lignin-Willstätter angenommenen Furanringe nicht mehr. Es ist anzunehmen, daß auch bei der Alkalibehandlung des Lignin Willstätter unter Druck außer  $\text{CH}_3\text{OH}$  *Furfurol* abgespalten wird. Beim Behandeln von Lignin-Willstätter mit sd. Phenol ergibt ein O-haltiger Komplex durch Kondensation mit Phenol ein bei 10 mm Druck zwischen 230–240° sd., salbenartiges „*Phenollignin b*“, während die aus Lignin Willstätter erhaltene Säure dem nicht destillierbaren, amorphen „*Phenollignin a*“ zugrunde liegt. Der Lösungsvorgang des Lignins mit sd. Phenol ist nach den Vers. des Vis. als ein Reaktionsvorgang aufzufassen, bei dem eine Oxyphenylgruppe in den Ligninkomplex eintritt, während gleichzeitig ein anderer Atomkomplex austritt. Beim Phenollignin a steht ein O in einer Methoxylgruppe, zwei in Hydroxylgruppen, zwei in einer Lactongruppe. Es enthält, wie die aus Lignin-Willstätter erhaltene Säure, keine Furanringe mehr. — Vf. ist der Ansicht, daß die *B. des Lignins in der Pflanze* zunächst einen Anhydrierungsprozeß der Hexosen, bezw. Pentosen darstellt, der allerdings in anderer Richtung und weitgehender verläuft als bei der B. der Cellulose aus den Hexosen. Die Entstehung des Lignins vollzieht sich unter B. kondensierter *Furankörper*, die im Lebensprozeß der Pflanze methyliert und acetyliert werden. Daneben muß sich ein Reduktionsprozeß abspielen; im Lignin steht H : O im Verhältnis 2 : 0,6, in den Kohlenhydraten 2 : 1. Es muß bei der Ligninbildung ein Prozeß vor sich gehen, der sich mit der *B. der Huminstoffen* vergleichen läßt. Die B. der Huminstoffe verläuft, wie Vers. des Vfs. zeigen, nicht so einfach wie *MARCUSON* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 542; C. 1921. I. 792) annimmt. Das *Furfurol* geht nicht unter Abspaltung seiner Aldehydgruppe in Form von Ameisensäure und folgender Bindung von Succinaldehyd in die gleichen Huminkörper über, wie sie auch aus Furan entstehen, sondern je nach den Versuchsbedingungen tritt entweder Anhydrierung ein oder aber eine gleichzeitige Abspaltung von W. und Ameisensäure. Diese Abspaltung ist aber bei weitem nicht so beträchtlich, wie *MARCUSON* annimmt. Die Bk. kann aber beim *Furfurol* auch ohne Sprengung des Furanringes vorstatten gehen. Ganz analog wie *Furfurol* verhalten sich die *Pentosen*; *Arabinose* gibt z. B. dasselbe Humin wie *Furfurol*. Bei den Hexosen findet auch eine *Lävulinsäure*abspaltung statt. Der Theorie *FISCHERS* (Brennstoffchemie 2. 37; C. 1921. IV. 64) über die Entstehung der Huminstoffen durch Verforung der Ligninstoffe kann sich Vf. nicht anschließen. Die Lignin-B. ist von der Humin-B. scharf zu unterscheiden. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 289–91. 28. 6. [13/6.\*] Breslau.)

JUNG.

## E. Biochemie.

*Friedl Weber*, *Die Zellsaftviscosität lebender Pflanzenzellen*. Vf. hat schon früher darauf hingewiesen, daß in Fällen, wo sich im Zellsaft spezifisch schwerere Bestandteile, vor allem Krystalle, suspendiert vorfinden, durch Ermittlung der Fallzeit derselben die Viscosität des Zellsaftes relativ leicht meßbar sein muß (Kolloid-Ztschr. 20. 169; C. 1917. II. 21). Er hat jetzt nachgewiesen, daß die Methode der „fallenden Kugeln“ die Feststellung von Viscositätsänderungen des Zellsaftes zu Lebzeiten der Zelle ermöglicht. Die Viscosität des Zellsaftes lebender Pflanzenzellen nimmt mit steigender Temp. ab. Der Temp.-Koeffizient  $Q_{10} = \frac{Kt + 10}{Kt}$  schwankt zwischen 1,13 u. 1,19. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. 188–93. 23/6. [11/3.] Graz, pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.)

RAMMSTEDT.



I. Traube, *Nochmals die Wasserstoffionen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 107. 295; C. 1920. III. 600. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. 111. 105; C. 1921. I. 156.) Im Anschlusse an die mit SOMOGYI ausgeführten Unterss. (Biochem. Ztschr. 120. 90. 100; C. 1921. III. 960) präzisiert Vf. nochmals seinen Standpunkt, daß bei biologischen Vorgängen die Best. der H-Ionenzahl zu sehr in den Vordergrund gestellt worden sei, und daß andere Faktoren nicht vernachlässigt werden dürfen. (Biochem. Ztschr. 120. 108—10. 3/8. [27/4.] Charlottenburg, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Hugo Kahho, *Zur Kenntnis der Neutralsalzwirkungen auf das Pflanzenplasma.* II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 117. 87; C. 1921. III. 419.) Die Koagulation des Plasmas in Rotkrautschnitten erwies sich sowohl von den Anionen, wie von den Kationen abhängig. In beiden Reihen steht die Stärke des Einflusses der verschiedenen Ionen in umgekehrtem Verhältnis, wie bei der Einw. auf natives und Alkaliweiß. Diese Umkehrung ist am wahrscheinlichsten durch den Einfluß der Permeabilitätsverhältnisse zu erklären. (Biochem. Ztschr. 120. 125—42. 3/8. [27/4.] Dorpat [Estland].) SPIEGEL.

F. Vlès und J. Dragoin, *Über den osmotischen Druck zur Unterbrechung der Zellteilung.* Bei befruchteten Seeigeleiern, welche die erste Zellteilung schon vollzogen haben, kann durch Erhöhung des osmotischen Druckes der weitere Teilungsprozeß angehalten werden. Bei 25—30 Atmosphären Druck sind noch keine Störungen bemerkbar, bei 33 Atmosphären beginnt die Zellteilung aufzuhören, und bei 39 Atmosphären haben schon 90% der Eier die Teilung eingestellt. Der Überdruck über den Innendruck der Zelle, der erforderlich ist, um die Zellteilung anzuhalten, wird zu 11 Atmosphären berechnet. Mit diesen Drucken kann man nur das äußere Zellplasma stören. Um die innere Entw. des Kernapp. anzugreifen, sind noch höhere Drucke erforderlich. — Die Arbeit des Anhaltens der Teilung des Zellplasmas ist eine einfache Funktion des Volumens des Zellelementes. Berechnet wird, ausgehend vom Volumen, die Arbeit der ersten Zellteilung zu 4,2, die der zweiten zu 1,66, der dritten zu 0,81, der vierten zu 0,28 Erg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1127—30. 18/5.\*) ARON.

### I. Pflanzenchemie.

D. H. Wester, *Über den Mangangehalt von (holländischen) Samen.* Nach der Persulfatmethode (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 414; C. 1921. II. 1087) wurde der Mn-Gehalt in einer größeren Anzahl Samen bestimmt und in mg Mn auf 100 g Trockenmaterial u. auf 100 g Asche zusammengestellt. Mn wurde in allen Samen gefunden, meist 2—6 mg für 100 g Trockenmaterial, oft ca. 50 mg, in den weitaus meisten Fällen < 100 mg in 100 g Asche. Einige Arten zeigten aber erheblich höheren Gehalt (Lupinus luteus 1700 mg). Innerhalb desselben Pflanzengeschlechtes besteht meist ziemlich große Übereinstimmung. (Biochem. Ztschr. 118. 158—63. 27/6. [21/3.] Den Haag [Holland]) SPIEGEL.

Emile Votocek, *Über die Polyosen gefaulter Zuckerrüben.* Aus in Fäulnis übergegangenen Zuckerrüben schied sich gelatinöse MM. aus, deren Unters. folgendes ergab. Nach der Reinigung durch Extraktion mit b. A. hinterbleiben graue Pulver mit geringem Aschengehalt. Nicht merklich l. in k. W., in h. W. erfolgt Quellung. FEHLINGSche Lsg. und Ag-Lsg. werden erst nach der Hydrolyse mit verd. Säuren reduziert. Bei der Hydrolyse entstehen stark linksdrehende, sirupartige Prodd.  $[\alpha]_D = -77$  bis  $-86^\circ$ , die neben viel Fructose (Methylphenylosazon, F. 150—153°; Phenylosazon, F. 205° bzw. 209—210°) etwas Glucose enthalten. Wahrscheinlich liegen daher Fructosane (Lävulane) im Gemisch mit wenig Glucosanen vor, oder es handelt sich um ein Glucolävulan. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 409—13. 20/6. [4/4.] Prag, Techn. Hochsch.) RICHTER.

Esmond R. Long, *Die Purinbasen des Tuberkelbacillus.* Vf. gewann Guanin



und Adenin in Mengen, die 2–3,5% Nucleinsäuren in der Trockensubstanz entsprechen. Xanthin u. Hypoxanthin fehlten. An Aminosäuren fanden sich Tyrosin u. Tryptophan, im Filtrat der Bacillen keine Purinbasen. (Amer. Rev. of tubercul. 4. 842–46; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 181. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Henry Kraemer, *Pflanzenfarben*. Es wird das V. und das chemische Verh. von Pflanzenfarbstoffen, insbesondere des *Anthocyanins* besprochen. (Amer. Journ. Pharm. 93. 414–16. Juni. Mt. Clemens. [Mich.]) MANZ.

Karl Boresch, *Die wasserlöslichen Farbstoffe der Schizophyceen*. (Vgl. Ber. Dsch. Bot. Ges. 39. 93; C. 1921. III. 486) Spektrophotographische Messungen der Absorption ihrer wss. Extrakte bei einer größeren Zahl meist reingezüchteter Schizophyceen ergab an in W. l. Farbstoffen teilweise nur das blaue *Phycocyan*, vielfach daneben noch einen roten Farbstoff mit orangegelber Fluorescenz und nur einem Absorptionsmaximum (im Grün zwischen D und E), als „*Schizophyceenphycoerythrin*“ bezeichnet, der in einigen Arten (z. B. *Porphyridium cruentum*) fast oder vielleicht ganz ausschließlich auftritt. Die Trennung beider Farbstoffe gelang durch Capillaranalyse. Das in Rhodophyceen vorkommende Phycoerythrin wurde in den untersuchten Schizophyceen nicht angetroffen. (Biochem. Ztschr. 119. 167 bis 214. 16/7. [16/4.] Prag, Pflanzenphysiol. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

W. H. Strowd, *Die Formen des Stickstoffs in Sojabohnenknötchen*. In während der Blüte und des Reifens gesammelten Knötchen konnte CN nachgewiesen werden. Vom Gesamt-N waren 30–40% in W. l., 40–55% in 10%ig. Salzlgg. oder verd. Alkali. Von l. Proteinen waren anscheinend Globuline nicht Albumine in geringer Menge vorhanden. Vom proteinfreien l. N waren ca. 16% primärer Amino-N, 19,3% Amido-N. Die Menge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren N (über 60% des gesamten in W. l. N) war in den Knötchen viel größer als in Wurzeln, Spitzen u. Blättern. (Soil Science 11. 123–30. Madison, Univ. of Wisconsin; Ber. ges. Physiol. 8. 254. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SPIEGEL.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

W. Rudolfs, *Die Wirkung von Salzlösungen mit bestimmten osmotischen Konzentrationswerten auf die Absorption durch Samen*. Die untersuchten Samentypen zeigen eine verschiedene Absorptionsfähigkeit. Die absorbierten Mengen werden geringer beim Anstieg des osmotischen Konzentrationswertes der Lsgg., sofern die Salzlgg. nicht mit der Samensubstanz reagieren. Im wesentlichen besteht eine annähernd lineare Beziehung zwischen Absorptionswerten und osmotischen Konzentrationswerten der Lsgg., vorausgesetzt, daß die Salzlgg. nicht verd. sind. Lsgg. mit niedrigen Konzentrationswerten scheinen bei manchen Samen die Absorptionsfähigkeit zu begünstigen. Bei längerer Berührungsdauer von Samen und Salzlgg. werden die Unterschiede bzgl. der absorbierten Mengen von Lsgg. mit niedrigen und solchen mit hohen osmotischen Konzentrationswerten beträchtlicher. (Soil Science 11. 277–93.) HAMBURGER.\*\*

Maro Bridel, *Wirkung des Emulsins auf die Galaktose in propylalkoholischen Lösungen verschiedener Stärke*. Galaktose verbindet sich mit Propylalkohol unter der Wrkg. eines im Emulsin enthaltenen Fermentes Galaktosidase  $\beta$ . Dieses Ferment wird bei +30° in Propylalkohol von 10–45 Gewichts-% rasch abgetötet, ist aber in Propylalkohol stärkerer Konz. widerstandsfähig. Bei gewöhnlicher Temp. bewahrt das Ferment seine Wrkg. in allen untersuchten Konz. des Propylalkohols. Dementsprechend nimmt die Menge der gebundenen Galaktose erst mit steigendem Propylalkoholgehalt zu, fällt dann aber infolge der Fermentzerstörung und nimmt in stärkerer Konz. des Propylalkohols wieder zu, so daß bei 75 Gewichts-% etwa 80% der Galaktose gebunden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1130 bis 1132. 18/5.)\* ARON.



**Peter Rona und Ernst Bloch**, *Beiträge zum Studium der Giftwirkung. Über die Wirkung des Chinins auf Invertase.* (Vgl. RONA und BACH, Biochem. Ztschr. 111. 166; C. 1921. I. 156.) Die hemmende Wrkg. von Chininchlorhydrat nimmt mit sinkender  $[H^+]$  des Gemisches Alkaloidsalz-Ferment, entsprechend dem Dissoziationszustande, zu, so daß die Giftwrkg. lediglich der freien Base zugesprochen wird. (Das gleiche konnte bei Vergiftung von Paramäcien durch das Chininsalz festgestellt werden.) Die Abhängigkeit der Giftwrkg. von der Chininkonz. zeigt gesetzmäßige Beziehungen. Die Wrkg. ist vollständig reversibel, erfolgt momentan und zwischen 16 und 40° unabhängig von der Temp. Wie Chinin verhalten sich auch *Optochin*, *Eucupin* und *Vuzin*, die beiden ersten wirken gleich stark wie Chinin, Vuzin erheblich stärker. Auch *Chinidin* besitzt stärker hemmende Wrkg. (Biochem. Ztschr. 118. 185—212. 27/6 [25/3.] Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) Sr.

**Peter Rona und Emerich Bach**, *Beiträge zum Studium der Giftwirkung. Über die Wirkung des m- und p-Nitrophenols auf Invertase.* (Vgl. RONA u. BLOCH, Biochem. Ztschr. 118. 185; vorst. Ref.) Die Vergiftung der Invertase durch die Nitrophenole zeigt einen zeitlichen Verlauf, ferner einen deutlichen Schwellenwert, von dem an aufwärts die hemmende Wrkg. proportional der Giftkonz. ist. Bereits die doppelte Menge der eben wirksamen Konz. bewirkt totale Hemmung, und der Vorgang ist nicht reversibel. Ein Einfluß der  $[H^+]$  ließ sich nicht feststellen, dagegen ein starker der Temp. (durchschnittlicher Temperaturkoeffizient der Hemmungen 1,87). (Biochem. Ztschr. 118. 232—53. 27/6. [25/3.] Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.) SPIEGEL.

**Robert Schenker**, *Zur Kenntnis der Lipase von Aspergillus niger (van Tiegh.)*. Der untersuchte Stamm, Rasse  $\beta$  nach BRENNER, vermochte auf rein anorganischem Nährboden mit Tripalmitin, Tristearin, Triolein und besonders mit Triacetin zu wachsen, nicht aber mit den Äthylestern von Malonsäure, Bernsteinsäure u. Benzoesäure. Auf Olivenöl, Ölsäure und Glycerin bildete er (wie auf Rohrzucker) Oxalsäure. Die Lipase wird in die Nährflg. abgeschieden, konnte aber auch im wss. und Glycerinextrakt, im Preßsaft und in einem Acetondauerpräparat des Mycels nachgewiesen und aus Preßsaft mit A. gefällt werden. Sie wird auf fetthaltigen Medien in bedeutend höherem Maße gebildet als auf solchen, die Rohrzucker oder Glycerin enthalten, ihr Maximum wird früher erreicht als dasjenige des Trockengewichtes. Feuchte Hitze zerstört sie. Die Spaltung erfolgt am besten bei 40°, in neutralem oder schwach saurem Medium, bei zunehmender Enzymmenge ziemlich genau nach der SCHÜTZschen Regel, mit zunehmender Enzymkonz. relativ sinkend. Die Lipase vermag auch Monobutyryn zu spalten. (Biochem. Ztschr. 120. 164—96. 3/8. [2/5.] Basel, Botan. Anst. der Univ.) SPIEGEL.

**Werner Magnus**, *Hemmungstoffe und falsche Keimung.* Vf. zeigt durch Verss. an Samen von *Phacelia tanacetifolia*, daß das Keim-% mit Abnahme der Lichtintensität steigt, und daß die Einw. einer Abspülung aus ungekeimten Samen eine starke Herabsetzung des Keim-% im geschwächten Lichte herbeiführt, während sie im Dunkeln ohne Einfluß ist. Diese keimungshemmenden Stoffe haften an der Samenschale, denn schon eine Abspülung von 5 Minuten genügt, eine deutliche Hemmungswrkg. hervorzurufen. Jedoch haftet der Stoff nicht nur oberflächlich an der Samenschale, denn auch bei wiederholter, länger dauernder Abspülung ist die Wrkg. der späteren Abspülungen sehr deutlich. Der in A. unl. Stoff ist hitzebeständig; Aufkochen des Extraktes vermindert seine Wrkg. nicht merkbar. Eine Wachstumshemmung durch die Samenabspülung war nicht erkennbar. Keimungs- u. wachstumshemmende Wrkg. können nicht gleichgesetzt werden. Die Keimungshemmung liegt im Samen ausschließlich an der Chalazaseite. Es beruht also die Keimungshemmung auf der Hemmung der Durchbrechung des Samengewebes an Chalazae; höchstwahrscheinlich hat diese Hemmung in diesem Gewebe ihren



Ursprung. — 0,1 mol HCl-haltiges Substrat veranlaßt im Licht durch eine Verquellung des Samengewebes eine Scheinkeimung, die Vf. als „falsche Keimung“ bezeichnet; die Embryonen werden hierbei aus dem Samen herausgepreßt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. Schlußheft. 19—20. 5/5. [14/2.] Berlin, Bot. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule.)

RAMMSTEDT.

O. L. Inman, *Vergleichende Untersuchungen über Atmung*. XVII. *Verminderte Atmung und Erholung*. Werden Stücke von *Laminaria agardhii* durch hypertoniische oder hypotoniische Lsgg. geschädigt und dann in n. Seew. zurückgebracht, so nimmt die Atmung ab und bleibt auch nach Tagen herabgesetzt; die Erholung ist unvollständig. (Journ. Gen. Physiol. 3. 663—66. 20/5. [17/3.]\*] Cambridge, HARVARD Univ.)

ARON.

Linus H. Jones und John W. Shive, *Die Wirkung von Eisen in Form von Ferriphosphat und Ferrosulfat auf das Wachstum des Weizens in einer Nährlösung*. Jede Nährlsg. muß Fe enthalten. Die unl. Form (Ferriphosphat) ist weniger wirksam als die gel. (FeSO<sub>4</sub>). Bei mehr als 2 mg Fe im Liter (bei Weizen) läßt der günstige Einfluß, anscheinend infolge toxischer Wrkg., nach. (Soil Science 11. 93 bis 98; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 256—57. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SP.

Ernst G. Pringsheim, *Zur Physiologie von *Polytoma uvella**. Vermehrung der Reinkultur von *Polytoma* erzielte Vf. bei Verwendung einer Nährlsg., die 0,2% Glykokoll u. 0,2% Ammoniumacetat nebst anorganischen Salzen enthielt. Die Vermehrung steht hinter der in Rohkulturen nicht zurück. Ein mit demselben Gemisch angemachter Agar läßt dicke, gelbe Kolonien von mehreren mm Durchmesser entstehen. Die Rk. muß neutral oder schwach alkal. sein. Zuckerzusatz fördert nur wenig. Reichlicher Luftzutritt ist Bedingung. Beim Übergießen älterer Schrägagarkulturen mit sterilem W. entstehen massenhaft junge Schwärmer, die sehr schön chemotaktisch auf Essigsäure, weniger stark auf Salze anderer Säuren, wie Ameisensäure, Buttersäure, Milchsäure, ferner schwach auf Ammoniumsalze und auch auf H-Ionen reagieren. Die Reizphysiologie stimmt mit der Ernährung überein, denn auch Buttersäure ist für *Polytoma* ein brauchbarer Nahrungstoff. Bevorzugt wurden Acetate. *Polytoma* ist also ein Essigsäureorganismus. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. Schlußheft. 8—9. 5/5. 1921. [1/10. 1920.]

RAMMSTEDT.

Henry Krasmer, *Einige Untersuchungen über die Veränderung von Farbstoff in Pflanzen*. Es werden die bekannten Mittel, den Farbstoff der lebenden Pflanze zu verändern, insbesondere durch Zuführung von Chemikalien durch den Boden besprochen. (Amer. Journ. Pharm. 93. 416—18. Juni. Mt. Clemens. [Mich.]) MANZ.

E. Wollman, *Die Bedeutung der Fliegen für die Übertragung pathogener Keime, untersucht mit Hilfe aseptischer Kulturen*. (Ann. Inst. Pasteur 35. 431—49. Juli. — C. 1921. I. 1022.)

SPIEGEL.

D. Jesús Jiménez, *Die Vitamine in den Kulturböden und ihr Einfluß auf die Entwicklung gewisser Mikroorganismen*. Bei Zusatz von Organextrakten zu Nährböden für verschiedene Meningo- u. Pneumokokkenarten, Gonokokken u. PFEIFFERsche Bacillen zeigten sich anscheinend spezifisch fördernde Wrkgg., abnehmend in der Reihenfolge Blut, Leber, Herz, Milch, Niere, Muskel. Im Blute ist die Wirksamkeit an das Stroma gebunden. Die Extrakte waren noch nach 1 Jahr (Zimmertemp. oder 37°) wirksam. Die wirksamen Stoffe sind l. in W. und physiologischer NaCl-Lsg., zweifelhaft l. in A., unl. in Ä. und Aceton. Wss. Lsgg. werden teilweise inaktiv bei 90° (15 Min.), völlig bei 110—120°. (Siglo méd. 68. 310—14. 339—42; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 324. Ref. KAUFMANN.) SPIEGEL.

Maximilian Knorr, *Beiträge zu bakteriologischen Kulturmethoden*. 1. Eine Verbesserung der KNORRSchen Anaerobenschale. (Vgl. Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 82. 225; C. 1919. I. 178.) Das zunächst für Bac. teras benutzte Verf. erwies sich auch für eine Anzahl anderer Anaeroben brauchbar. Dabei wurde



aber das LIEBIGsche Verf. der O-Absorption wegen der raschen Austrocknung des Nährbodens verlassen und das KULKAsche benutzt. — Es gelang neuerdings, die Absorption erst nach völlig dichtem Verschuß der Platte einzuleiten. Man kittet einen Glasstreifen, dessen Durchmesser um ca. 1 cm kürzer ist als derjenige der Schale, als Scheidewand in diese und stellt die Schale auf eine schräge Unterlage, gibt in die untere Abteilung KOH, in die obere Pyrogallolpulver, deckt die beimpfte Kulturschale darüber, dichtet mit Plastilin ab und stellt nun erst die Schale gerade. — 2. Capillaren zur anaeroben Züchtung. Glasröhrchen von 2—3 mm Durchmesser werden in 12—13 cm lange Stücke geschnitten, das eine Ende ganz zugespitzt, das andere nur so weit, daß in der Mitte ein Loch von 1— $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser bleibt. Mittels PRAVAZscher Spritze wird die Kulturl. eingefüllt und nach  $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen sofort mit sterilem fl. Paraffin überschichtet. Beimpfung und Entnahme von Kulturmaterial erfolgt mittels frisch ausgezogener Capillaren. Alle untersuchten Anaeroben wachsen in den Capillaren ausgezeichnet, einige besser als mit gleichem Nährsubstrat in Reagensgläsern. Gewisse biologische Prozesse (Gestankbildung) scheinen anders als in diesen zu verlaufen.

3. Herstellung einer Verdauungsbrühe aus Blutkuchen. Die Herst. einer Brühe unter Verdauung mit Pankreon erfolgt analog dem von HOTTINGER bei Fleisch benutzten Verf. Aus 1 kg Blutkuchen werden 4 l Stammlsg. gewonnen, die noch mit 100 g Viehsalz u. 15 g K-Phosphat versetzt u. für den Gebrauch auf 10 l verd. werden. Die Bakterien, namentlich diejenigen der Typhus-Coligruppe wachsen auf diesem Nährboden ausgezeichnet. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 596—98. 10/8. Würzburg, Hyg. Inst. der Univ. Erlangen, Bakt. Untersuchungsanst.)

SPIEGEL.

I. Traube und R. Somogyi, *Zur Theorie der Desinfektion*. (Vgl. TRAUBE, Biochem. Ztschr. 98. 197; C. 1920. I. 96.) An Staphylococcus und Bact. coli wurde untersucht, bei welcher Konz. eine große Reihe desinfizierender Mittel innerhalb 1 Stde. oder auch 24 Stdn. vollständige Abtötung bewirkte. Aus den Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die früher bei den Hydrocupreinen und ihren Toxinen gefundene Parallelität zwischen Desinfektionswrkg. und Oberflächenaktivität doch nur innerhalb der Gruppen von verwandten Verbb. besteht, beim Vergleich heterogener Stoffe aber außerdem die Adsorptionsgröße, das elektrische Potential, quellende, flockende und osmotische Wrkgg. in Betracht kommen. Die H-Ionenzahl kommt wohl auch im Zusammenhang damit in Betracht. Bact. coli ist gegen Basen widerstandsfähiger als der Staphylococcus, gegenüber Säuren umgekehrt. (Biochem. Ztschr. 120. 90—99. 3/8. [27/4.] Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

R. Somogyi, *Wirkung von Säuren auf die Hefegärung*. In Ergänzung der vom Vf. mit I. TRAUBE (Biochem. Ztschr. 120. 90; vorst. Ref.) gefundenen Ergebnisse wurde die gärungshemmende Wrkg. verschiedener Säuren auf Hefe untersucht und festgestellt, daß auch hierbei die H-Ionenzahl nicht der allein maßgebende Faktor ist, sondern auch die Oberflächenaktivität, die quellenden und flockenden Wrkgg. in Betracht kommen. (Biochem. Ztschr. 120. 100—2. 3/8. [27/4.] Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

Carl Neuberg und Julius Hirsch, *Vom Wesen der alkoholischen Gärung und anderer Zuckerspaltungen*. Vortrag über neuere Anschauungen, die chemischen Vorgänge bei der Gärung betreffend, unter besonderer Berücksichtigung der NEUBERGschen Arbeiten, aus denen hervorgeht, daß die verschiedensten Gärungsprozesse über Brenztraubensäure und Acetaldehyd führen. (Berl. klin. Wchschr. 58. 956 bis 957. 15/8.)

BORINSKI.

Herm. Christoph, *Studien über eine Biertrübende wilde Hefe*. Aus einem 8 $\frac{1}{2}$ ig. Flaschenbier, das sich in lebhafter Gärung befand, isolierte Vf. kleine ovale Hefesellen, deren größte ein Ausmaß von 8  $\mu$  Länge u. 5  $\mu$  Breite hatten, im Mittel



5 auf 3,3  $\mu$ ; daneben waren auch längere, wurstförmige Zellen vorhanden. Vf. führte diese wilden Hefen in Reinzucht über u. beschreibt ihr Verb. in Tröpfchenkultur u. ihre Sporenbildung u. -keimung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 1921. 119—21. 15/7. 127—30. 1/8. Weihenstephan.) RAMMSTEDT.

Wilhelmine Teichmann, *Über den Formenreichtum der Monilia variabilis Lindner und seine Ursachen.* Die tatsachen- u. umfangreiche Arbeit eignet sich nicht für ein erschöpfendes, kurzes Referat. Der Formenreichtum gehört zum Teil dem n. Entwicklungsgang des Pilzes an, besteht aber zum großen Teil aus Modifikationen; Mutationen der morphologischen Merkmale, insbesondere erblich konstante Rassen, kommen nicht vor. In den meisten Fällen entscheiden die äußeren Lebensbedingungen über die Form des Pilzes: Lebenslagemodifikationen; ein Teil sind Ernährungsmodifikationen. Außerdem kommen Plus- und Minusvarianten auch unter den gleichen äußeren Verhältnissen vor. (Ztschr. f. techn. Biologie 9. 1—83. Juni. Aachen) RAMMSTEDT.

Ellis I. Fulmer, *Die Wirkung von Alkohol auf die Giftigkeit des Phenols gegen Hefe.* (Vgl. FRASER, Journ. Physical Chem. 25. 1; C. 1921. I. 1002.) Hefezellen aus Würze, in welcher durch Gärung ein gewisser Gehalt an A. entstanden ist, sind gegen Phenol resistenter als n. Zellen. Zusatz von A. zur Würze vor Beimischung mit Hefe macht die Zellen noch schneller widerstandsfähig gegen Phenol. — Lagg. von W., Phenol und 3,75% A. sind toxischer als entsprechende Lagg. ohne A., wenn als Zeichen des Zelltodes die Unfähigkeit, auf Bierwürzagar Kolonien zu bilden, gewählt wird. Nimmt man aber als Zeichen die Färbbarkeit mit Methylenblau, so besteht kein Unterschied in der Giftigkeit der verschiedenen Lagg. Durch Zusatz von A. zu W. und zu Lagg. von Phenol und W. steigert sich die Zahl der mit Methylenblau färbbaren Zellen. (Journ. Physical Chem. 25. 10—18. Jan. 1921. [Juli 1920.] Toronto, Univ.) ARON.

Paul Lindner, *Mikrobenverfettung, die Biosfrage und die Bekämpfung des Tuberkelbacillus in seinen Eigenschaften als Fettpilz.* NÄGELI u. LÖW versuchten, Hefe zur Verfettung zu bringen, das Ergebnis war mäßig, bei Schimmelpilzen erheblich besser. FERRIER kam bei *Eurotiosis Gayoni* auf etwa 32% Fett. Unter den Bakterien zeichnen sich die Tuberkelbacillen durch höheren Fettgehalt bis 40% aus; der eingeengte bienenwachsähnliche  $\text{CHCl}_3$ -Auszug enthielt 14% freie Fettsäure, 77% Neutralfette u. Fettsäureester, in letzterem 39% abspaltbare höhere Alkohole, 16% Lecithin u. Spuren von Cholesterin. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die fortlaufende Beobachtung der Mikroben in des Vfs. Tröpfchenkultur. Kulturhefen, in vergorenem Bier in Tröpfchenkultur zur Aussaat gebracht, zeigten zunächst unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs eine mäßige Vermehrung u. dann eine stetig zunehmende Körnelung im Plasma, die schließlich zu einem Öltropfen zusammentrat. Dadurch, daß dieser Vers. in einer 2—4%ig. wsa. A.-Lsg. mit wenig Hefenzellen mit demselben Erfolg angestellt wurde, erkannte Vf. den A. als die Grundsubstanz für die B. des Fettes. Derartige stark verfettete Hefezellen können in frischer Nährlsg. nicht auskeimen, eine Analogie mit der Aussaat von Tuberkelbacillen aus einem reich bevölkerten Sputum auf frische Nährböden, wo auch ein Angehen der meisten Keime unterbleibt. Vf. hält es für möglich, daß der Tuberkelbacillus sich mit A. so stark verfetten läßt, daß er nicht mehr weiterkeimen kann, was für die Therapie der Tuberkulose von Wichtigkeit sein dürfte. — Durch das Studium der Hefeverfettung ist WILDIERS (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 79; C. 1920. I. 431) Biosproblem erledigt. (Ztschr. f. techn. Biologie 9. 100—7. Juni.) RAMMSTEDT.

Bruno Lange, *Weitere Untersuchungen über einige den Tuberkelbacillen verwandte säurefeste Saprophyten.* (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 47. 528; C. 1921. III. 354.) Im Gegensatz zu echten Tuberkelbacillen erweisen sich die sogenannten Kaltblütertuberkelbacillen als nicht oder nur wenig pathogen für Warmblüter,



bleiben aber nach der Verimpfung lange Zeit im Warmblüterorganismus lebensfähig. Es ist nicht gelungen, Meerschweinchen durch Vorbehandlung mit einigen typischen Vertretern der Art (Trompeten-, Schildkröten-, Blindschleichen-tuberkelbacillen) gegen intracutane Verabfolgung von Alt-tuberkulin Koch überempfindlich zu machen. Eine Immunisierung von Meerschweinchen gegen Tuberkulose durch Vorbehandlung mit Trompetenbacillen, Schildkröten- und Blindschleichen-tuberkelbacillen konnte nicht erreicht werden. In Organen gesunder, in der natürlichen Umgebung lebender Frösche kommen säurefeste Bacillen häufig vor, besonders oft, wenn die Widerstandsfähigkeit der Tiere durch Hunger oder Impfung herabgesetzt wird. Stämme der Kaltblüterart besitzen Kaltblütern gegenüber eine geringe Pathogenität, die sich durch Tierpassage nicht steigern läßt. Nach ihrem morphologischen, biologischen und antigenen Verh. gehören Trompetenbacillen, Schildkröten-, Blindschleichen-, Fisch-, Froschtuberkelbacillen, sowie einige aus W. und Erde gezüchtete säurefeste Stämme zu der gleichen Art. Die säurefesten Bacillen dieser Art sind mit Rücksicht auf ihre starke Verbreitung in der Natur und auf ihr Verh. im Tierkörper als echte Saprophyten aufzufassen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93. 43—73. 28/7. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**E. Gildemeister**, *Über Variabilitäterscheinungen bei säurefesten Bakterien*. Beim FRIEDMANNschen Schildkrötentuberkelbacillus gelang die Reinzüchtung und Fortzüchtung einer Variante (porzellanartige Knöpfe auf Glycerinagar) und schließlich auch die Feststellung des Rückschlages in die n. Form. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 513—16. 10/8. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) SP.

**Erich Burow**, *Vergleichende Untersuchungen über die fermentativen Leistungen der Bakterien Paratyphi A und B, sowie des Bacterium coli commune*. Aus den eingehenden Unters. wird gefolgert, daß die angebliche „enzymatische Minderwertigkeit“ des Paratyphus A weder im Fehlen einzelner Enzyme, noch in schwächerer Wachstums- und Lebensenergie ihren Grund hat, sondern lediglich darin, daß er mehr „proteinophil“ ist, zur Deckung seines Energiebedarfs die Eiweißstoffe vor den Kohlenhydraten mehr bevorzugt, als Paratyphus B und Bact. coli. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 517—49. 10/8. Kiel, Hyg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Karl Klein**, *Zur Frage des Erregers der Meerschweinchenpseudotuberkulose*. Bei einer Meerschweinchenseuche in Köln, vom pathologisch-anatomischen Standpunkte als Pseudotuberkulose anzusehen, wurde ein Stäbchen, *Bact. pseudotuberculosis var. coloniensis*, isoliert, das kulturell u. morphologisch in der Mitte zwischen dem PREISZschen Bact. pseudotuberculosis rodentium u. Paratyphus B, serologisch dem zweiten sehr nahe steht. Hieraus und aus Angaben der Literatur folgert Vf., daß die Erreger der Meerschweinchentuberkulose mit Einschluß des PREISZschen Bacillus zur Paratyphus B-Gruppe gehören. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 564—71. 10/8. [4/3.] Kiel, Hyg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**R. Otto und F. Winkler**, *Zur experimentellen Fleckfieberinfektion der Meerschweinchen, Ratten und Kaninchen, sowie zur Rickettsienfrage*. Bericht über Verss. an den genannten Tierarten mit 3 Stämmen. Die Verss. am Meerschweinchen führten im wesentlichen nicht zu neuen Ergebnissen. Es gelang insbesondere nicht, eine beim lebenden, infizierten Meerschweinchen brauchbare, für Fleckfieber differenzialdiagnostische Methode zu ermitteln. Aus den Verss. an Ratten ging hervor, daß in einem Fall Gehirn und Blut virulentes Fleckfiebervirus enthielten. Die Behandlung der Kaninchen mit größeren Dosen n. Gehirnemulsion ergab in einem Falle ein geringes Steigen des Titers, in dem anderen hatte sie ein völlig negatives Ergebnis. Die Injektion von virulentem Gehirn kann eine Titersteigerung für  $X_{15}$ -Bacillen hervorrufen. Es zeigte sich, daß diejenigen Kaninchen, welche eine Titersteigerung zeigten, mit frisch aus dem Menschen isolierten Stämmen infiziert waren, während zur Injektion bei den negativen Kaninchen ein alter Stamm be-



nutzt wurde. — Eine Züchtung der *Rickettsia prowazekii* nach dem Verf. von KUCZYNSKI ist nicht gelungen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93. 1—17. 28/7. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Leo Loewe und Frederic D. Zeman, *Züchtung eines filtrierbaren Virus aus dem Nasopharyngealsekret bei Influenza*. Mittels NOGUCHIS Nierenascitesfl. haben Vf. aus frischen unkomplizierten Influenzafällen einen filtrierbaren, kokkenähnlichen, gramnegativen, obligat anaeroben Mikroben gezüchtet, der beim Kaninchen, intratracheal einverleibt, charakteristische Krankheitserscheinungen hervorrief. (Journ. of the Amer. med. assoc. 76. 986—88; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 190. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

B. Schnitzer und F. Munter, *Über Zustandsänderungen der Streptokokken im Tierkörper*. Hämolytischen Streptokokkenkulturen kommt generell in höherem oder geringerem Masse die Fähigkeit zu, grünwachsende Kolonien abzuspalten. Dies kann im Reagensglas stattfinden, läßt sich aber leicht und besonders deutlich in den ersten Stdn. nach der Infektion von Mäusen erzielen. Die Ansicht MORGENROTHS, daß ein Zusammenhang zwischen dem Verlust der hämolytischen Höfe, d. h. der Vergrünung, und der Abnahme der Pathogenität besteht, wird bestätigt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt. Krankh. 93. 96—121. 28/7. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

G. E. Rockwell und C. F. McKhann, *Das Wachstum der Gonokokken in verschiedenen Gasen*. Gonokokkenkulturen, die bei Partialspannung mit Hilfe des Heubacillus isoliert wurden, wachsen in reinem  $H_2$ , aber nicht in  $CO_2$  oder  $O_2$ . Hält man sie einige Wochen in reinem  $H_2$ , so werden sie noch empfindlicher gegen den Einfluß von  $O_2$  u.  $CO_2$ . Obwohl sie bei Anwesenheit von reinem  $H_2$  wachsen, tritt unter anaeroben Bedingungen, durch Pyrogallol u. KOH, kein Wachstum auf. Wie in zahlreichen Verss. gezeigt werden konnte, gelingt es, die Gonokokken der  $O_2$ - und  $CO_2$ -Atmosphäre anzupassen und die Kulturen zum Wachsen zu bringen, jedoch verhindert ein Überschuß an  $O_2$  das Wachstum. Aus Gasanalysen ergab sich, daß das Wachstum erst beginnt, wenn ein Teil des Sauerstoffs verbraucht, u.  $CO_2$  abgegeben ist. Die Lebensfähigkeit der Gonokokkenkulturen war unter den verschiedenen untersuchten Gasen und Gasgemischen am größten bei  $H_2$ , am geringsten bei  $O_2$  oder unter aeroben Bedingungen. Manche Gonokokkenstämme wachsen am besten bei Partialspannung, man sollte also diese Methode, deren Technik erörtert wird, zum Isolieren von Bakterien mitverwenden. (Journ. of infect. dis. 28. 249—58. Cincinnati, Univ.) EMMERICH.\*\*

P. Noel Bernard, *Über einen im Verlaufe eines Fiebers unbekannter Ursache in Cochinchina isolierten pathogenen Mikroben*. (Klinische u. experimentelle Untersuchung.) Es wird ein aus dem Blute und nach dem Tode von 2 Fieberkranken auch in den Eingeweiden und im Harn gefundener Mikrobe, *Bacillus asthenogenes*, beschrieben, für den das Blut Schwerkranker Komplementbindungsk. besitzt, der beim Ferkel ähnliche Krankheitserscheinungen, wie die bei den Fieberkranken, hervorruft, für Mäuse u. Kaninchen tödlich ist. Die Frage, ob er den spezifischen Erreger der Krankheit darstellt, und deren Charakter soll weiteren Forschungen vorbehalten bleiben. (Ann. Inst. Pasteur 35. 450—86. Juli. Saigon, Inst. Pasteur.) SP.

Georges Blanc, *Experimentelle Untersuchungen über das Virus des Herpes*. Wird der Inhalt von Herpesblasen auf das Kaninchenaug überimpft, so entsteht eine typische Keratitis; diese ist von Tier auf Tier übertragbar, das Virus filtrierbar. Der Augeneiter, aseptisch auf das Gehirn eines Kaninchens verimpft, führt zu einer Encephalitis, die auf subduralem Wege von Kaninchen auf Kaninchen übertragbar ist; dabei nimmt die Virulenz zu, die Tiere sterben rascher. Die zu der Übertragung dienenden Gehirnpartien erweisen sich kulturell als steril, auf das



Kaninchenaugc überimpft, geben sie eine übertragbare Keratitis. Das Virus des Herpes gleicht also in seinen Eigenschaften ganz dem Virus der Encephalitis epidemica nach LEVADITI und HARVIER, nur daß dieses viel stärker neurotropische Eigenschaften hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 725—27. 14/3.\*) ARON.

Charles Lebailly, *Konservierung des Virus des apthösen Fiebers in der Kälte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 555; C. 1921. I. 60.) Bei —4 bis —8° aufbewahrtes Citratblut eines Rindes mit apthösem Fieber erwies sich nach 72 Tagen noch als sehr virulent. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1261—62. 17/5.\*) ARON.

Karl Kaiser, *Über die Wachstumsfähigkeit von Paratyphuserregern in Yoghurt.* Gegenüber Milchsäure verhalten sich die einzelnen Paratyphusstämmc sehr verschieden. Während einzelne bei einer Konz. von 4/100 schon nach 12 Stdn. abgestorben sind, vermögen andere diese Konz. sehr gut bis über 72 Stdn. hinaus zu vertragen. Es gibt auch Stämme, die nach anfänglicher Abschwächung sich an die Milchsäure gewöhnen und ihr volles Wachstum wieder erlangen. Ähnliche Verschiedenheiten finden sich auch im Verh. in Yoghurt, wo die meisten Stämme die letzterwähnte Erscheinung zeigen, gewöhnlich bei einem Gehalt von 1,5%, bis etwas über 2% Milchsäure in 48—72 Stdn. absterben, einige aber auch bei höherem Säuregehalt 84—120 Stdn. lebensfähig bleiben. Zwischen Paratyphus A u. B scheint hierin kein Unterschied zu bestehen. In Yoghurtmilch sind die Paratyphusstämmc um so länger haltbar, je langsamer die Säuerung vor sich geht. Für die Yoghurtbereitung bestimmte Milch muß nach diesen Ergebnissen jedenfalls vorher gekocht werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 554—64. 10/8. Wien, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

Sigmund Fränkel und Emil Feldsberg, *Über eine neue Funktion des tryptischen Fermentes (Anhydrase) und über die Darstellung von d-Tyrosinanhydrid und d-Tryptophananhydrid aus den tryptischen Verdauungsprodukten.* Wurde die tryptische Verdauung von Casein nicht auf der Höhe der Br-Rk. unterbrochen, sondern bis zu deren Verschwinden fortgesetzt, so konnten 2 neue Verbb. isoliert werden, die sich als Tyrosinanhydrid, bezw. Tryptophananhydrid von der Konst. (R·CO)<sub>2</sub>O erwiesen (2 freie NH<sub>2</sub>-Gruppen, kein freies CO<sub>2</sub>H). Das tryptische Ferment zeigt also auch die Wrkg. einer Anhydrase, die zwei gleiche Aminosäuremolekeln zum Anhydrid vereinigt. In beiden Fällen entstanden aus linksdrehenden Säuren rechtsdrehende Anhydride.

d-Tyrosinanhydrid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus h. W., F. 273° (Block Maquenne), [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +37,59° (ca. 0,2% in KOH), [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +93,87° (ca. 0,3% in verd. HCl), färbt sich bei Kochen mit MILLONS Reagens rot. — d-Tryptophananhydrid, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> + 2½ H<sub>2</sub>O, aus A. durch Aceton gefällt, Zers. 230—245°, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +20,59° (ca. 0,5% in W.), gibt die Rk. von ADAMKIEWICZ. (Biochem. Ztschr. 120. 218—29. 3/8. [11/5.] Wien, Lab. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SPIEGEL.

Peter Rona und Dora Reinicke, *Beiträge zum Studium der Giftwirkung. Über die Wirkung des Chinins auf Serumlipase.* (Vgl. RONA u. BLOCH, Biochem. Ztschr. 118. 185; C. 1921. III. 958.) Die hemmende Wrkg. des Chinins auf Serumlipase verläuft nach demselben Typus wie diejenige des Atoxyls (Biochem. Ztschr. 111. 105; C. 1921. I. 156), doch findet sich keine Schutzwrkg. des Tributyrins. Die hemmende Wrkg. nimmt mit der Alkalität zu. Ein Unterschied zwischen verschiedenen Chininsalzen besteht nicht. Auf Tierserum wirkt Chinin nur in Konz., die 100—1000 mal so groß sind wie die auf Menschenblut wirksamen. Eine „Schutzwrkg.“ für dieses übt Tierserum nicht aus. Kombiniert man Atoxyl und Chinin, indem man dieses zuerst dem Ferment zusetzt, so äußert sich die Chininwrkg., als ob Atoxyl gar nicht zugegen wäre; läßt man aber das Ferment zuerst



längere Zeit mit Atoxyl stehen, so findet man meist Addition der Wrkgg. (Biochem. Ztschr. 118. 213—31. 27/6. [25/3.] Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.) SPIEGEL.

**Toshio Ide**, *Untersuchungen über den Tryptophangehalt der wichtigsten Lebensmittel mit besonderer Berücksichtigung der Ernährung im Kindesalter*. Vortrag. Kurzer Bericht über die bisherigen Arbeiten, aus denen die Bedeutung des Tryptophans für das Wachstum des Organismus hervorgeht. Beschreibung der von FÜRTH und NOBEL angegebenen Methode der Tryptophanbest. und Angabe des nach dieser Methode bestimmten Tryptophangehaltes in einer Reihe von Cerealien, Leguminosen, Frauenmilch (0,053%)<sub>0</sub>, Kuhmilch (0,076%)<sub>0</sub> und einiger Nährpräparate. (Wien. med. Wechschr. 71. 1365—69. 30/7. Wien, Univ.-Kinderklin.) BORINSKI.

**Lafayette B. Mendel**, *Chemische Faktoren in der Ernährung*. Zusammenfassende Darst. der gegenwärtigen Kenntnis von der Ernährung. (Journ. Franklin Inst. 192. 1—10. Juli. New Haven [Conn.], YALE-Univ.) SPIEGEL.

**Abraham Albert Weisberg**, *Der Einfluß des Nervensystems auf die Kreatininausscheidung. Versuche an nerven- und geisteskranken Patienten*. Patienten, bei denen infolge nervöser Störungen die n. Verbh. zwischen Muskeln u. Gehirn unterbrochen waren, zeigten, verglichen mit n. Personen, die unter gleichen Bedingungen lebten, eine erhöhte Kreatininausscheidung, sowohl bei Leiden, welche eine Herabsetzung des Muskeltonus bedingten, wie bei solchen mit gesteigertem Muskeltonus. Der Muskeltonus kann deshalb nicht der maßgebende Faktor bei der Kreatininausscheidung sein. Wahrscheinlich beeinflußt der Zustand der zwischen dem Gehirn und den Muskeln laufenden Nervenbahnen die Kreatininausscheidung im Urin. Auch dem Geisteszustand kommt eine Bedeutung zu. (Biochemical Journ. 15. 306—11. [2/3.] Groningen, Physiol.- u. Psychiatr. Lab.) ARON.

**A. Jodlbauer und F. Haffner**, *Über den Zusammenhang von Dunkelwirkung fluoreszierender Stoffe und Photodynamie auf Zellen*. Unters. unter Mitwrkg. von Grabinger (Diss., München 1919) ergaben, daß sehr viele fluoreszierende u. nicht fluoreszierende Stoffe in Konz., die im Dunkeln bei Zimmertemp. als weitgehend ungiftig zu bezeichnen sind, die Wärmehämolyse u. die Wärmeflockung der Blutkörperchenkolloide im Dunkeln befördern. Von fluoreszierenden Stoffen besitzen alle diejenigen diese Wrkg., die ausgesprochene photodynamische Wrkg. auf Zellen haben, die anderen nicht oder kaum. Die in der Dunkelwrkg. zum Ausdruck kommende Reaktionsfähigkeit gegenüber Blutkolloiden wird als Vorbedingung für das Zustandekommen der photodynamischen Wrkg. betrachtet, die Differenzen, die in der photodynamischen Wirksamkeit von Stoffen derselben Gruppe auftreten, werden demgemäß auf Unterschiede in jener Reaktionsfähigkeit, nicht auf solche im Sensibilisierungsvermögen für Licht zurückgeführt. (Biochem. Ztschr. 118. 150—57. 27/6. [19/3.] München, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

**H. Elias und St. Weiss**, *Phosphatinjektion und Blutzucker*. Normaler Blutzucker war weder durch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , noch durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu beeinflussen, hingegen war die alimentäre Hyperglykämie durch beide Mittel deutlich herabzusetzen. (Berl. klin. Wechschr. 58. 959—60. 15/8. Wien, I. Med. Klin.) BORINSKI.

**Paul Engelen**, *Prüfung der Alkoholwirkung durch Berechnung des Blutdruckquotienten*. Auf genanntem Wege ließ sich kein gesetzmäßiger Einfluß der Menge A., die etwa dem Genuß eines üblichen Glases Kognak entspricht, auf das Herzschlagvolumen feststellen. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 658—59. 20/8. Düsseldorf, Marienhospital.) SPIEGEL.

**Engelen**, *Alkohol bei Tuberkulose*. Die Wrkg. des A. auf den Blutkreislauf ist sehr einflußreich. Von der Herzmuskulatur kann der A. als Nährstoff ausgemerzt werden. Der unterernährte Herzmuskel wird durch Zusatz von A. zur Nährfl. bis zu 0,3%<sub>0</sub> zu kräftigerer Tätigkeit angeregt. Das ist beachtenswert, da sich bei



Tuberkulösen fast ausnahmslos Kreislaufschwäche findet. (Ztschr. f. techn. Biologie 9. 107—9. Juni. Düsseldorf.)  
RAMMSTEDT.

Henri Fredericq und Emile F. Terroine, *Über die Herzwirkung von Substanzen der Chinolingrouppe*. II. Mitteilung. *Chinolin, Chinaldin, Lepidin, o-Tolu-chinolin, Thallin, p-Methoxychinolin und Tetrahydrochinolin*. Aus den Unterss. ergibt sich Erhöhung der Giftigkeit des Chinolins durch Hydrierung, durch Eintritt der  $\text{CH}_2$ - und der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe (auch beim Tetrahydrochinolin). Von allen untersuchten Substanzen setzten kleinste Gaben Frequenz und Kontraktilität herab (anscheinend Erzeugung anderer Störungen), während große zu diastolischem oder halbdiaastolischem Stillstand führen. (Arch. internat. de Physiol. 16. 325—42; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 346. Ref. ELLINGER.)  
SPIEGEL.

M. Rosenfeld, *Über Skopolaminwirkungen am Nervensystem*. Skopolamin erzeugt in Dosen von 0,5—1,0 mg bei motorisch erregten Geisteskranken und bei Kranken mit mehr oder weniger deutlicher Schädigung der Pyramidenbahnen leicht eine Dorsalflexion der großen Zehe. (Münch. med. Wchschr. 68. 971—73. 5/8. Rostock-Gehlsheim, Psychiatr. und Nervenklin.)  
BORINSKI.

Oskar Löwinger, *Über Tuberkulinbehandlung und das Tebecin (Dr. Dostal)*. An charakteristischen Fällen wird die Wrkg. des Präparates und seine Anwendungsweise demonstriert. (Wien. med. Wchschr. 71. 1285—89. 16/7. 1333—38. 23/7. 1372—80. 30/7. 1418—28. 6/8. Wien, Allgem. Poliklin.)  
BORINSKI.

Bernhard Dattner, *Über Behandlung der Encephalitis lethargica mit Preglischer Jodlösung und Mirion*. Mit beiden Mitteln wurden gute Heilerfolge erzielt. Mirion besitzt den Vorzug, im Gegensatz zur PREGLSchen Jodlsg. die Venenwand nicht zu schädigen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 351—52. 21/7.)  
BORINSKI.

C. Baohem und H. Kriens, *Über Jodabspaltung aus Jodoform und dessen Ersatzpräparaten*. Bei Jodoform war Abspaltung von freiem J nur unter Einw. direkten Sonnenlichtes nachzuweisen. Dies gilt auch bei Ggw. von W., doch genügt hier Temp. von 37° oder diffuses Tageslicht, um Lsg. J-haltiger Substanzen herbeizuführen. Mit Eiweißlsg. bildet  $\text{CHJ}$ , schon bei gewöhnlicher Temp. und unter Ausschluß von Licht Jodeiweißverb., aber kein freies J. Ganz ähnlich verhalten sich *Jodoformogen, Jodofan, Isoform, Jodol* und *Jodolen*. *Jodoformin* zeigt schon trocken in diffusum Licht oder nach Einw. von 37° leichtere Löslichkeit. Von *Novojodin*, das an sich in W. verhältnismäßig ll. ist, enthielt sowohl das trockene Präparat wie die Aufschwemmung in W. in allen Fällen J, *Europhen* im trockenen Zustande erst nach Licht- oder Wärmewrkg.; in W. zeigte dieses schon unter Lichtabschluß u. bei Zimmertemp. Lsg. geringer Mengen von J-haltiger Verb., anscheinend mehr bei Einw. von Licht, bei erhöhter Temp. auch Abspaltung von J, das nach 3 Tagen Berührung mit Eiweißlsg. bei 37° neben Jodeiweiß auch frei auftreten kann. *Aristol* ist bei starker Sonnenbelichtung etwas beaser l. und zeigt dann in geringen Mengen freies J. Mit W. oder nach Einw. höherer Temp. läßt es schon in diffusum Licht freies J in Lsg. gehen, ebenso mit Eiweißlsg. *Airol*, schon an sich zll, spaltet freies J ab, wenn es mit W. dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. *Vioform* ist in W. nur nach Einw. von Sonnenlicht in der Wärme etwas l., spaltet auch im Sonnenlicht kein freies J ab u. gibt an Eiweißlsgg. auch nur bei Sonnenbestrahlung oder 37° J ab. — Zwischen dem Vermögen zur Abspaltung von J u. der antiseptischen Wrkg. besteht jedenfalls kein direktes Verhältnis. (Biochem. Ztschr. 120. 230—49. 3/8. [12/5.] Bonn, Pharmakol. Inst. d. Univ.) Sp.

Artur Hauer, *Versuche mit der Preglischen Jodlösung in der Zahnheilkunde*. Durchspritzung von Fisteln mit PREGLScher Jodlsg. zeigten Schwund des Granulationsgewebes und Ausheilung in Narbengewebe. (Wien. klin. Wchschr. 34. 377 bis 378. 4/8.)  
BORINSKI.



**R. Meißner**, *Zur Beschleunigung der Blutgerinnung durch Euphyllin*. Vf. glaubt nicht, wie NONNENBRUCH u. SZYSZKA (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134. 174; C. 1921. I. 640) wenigstens bedingt tun, die von ihm bestätigte Wrkg. des Euphyllins allein der Äthylendiaminkomponente zuschreiben zu sollen, sondern nimmt auf Grund seiner Verss. eine summierende Wrkg. dieser an sich schwächer wirksamen Komponente mit der stärkeren Purinkomponente an. Die alkal. Rk. des Präparats, die zeitweilig eintretenden Krämpfe und die Diuresis scheinen an der Wrkg. nicht beteiligt zu sein. (Biochem. Ztschr. 120. 197—202. 3/8. [6/5.] Breslau, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

**Wilhelm Frei**, *Zur Wirkung des Salvarsans auf die Spirochaeta pallida*. (Silbersalvarian, Neosalvarian.) Kurze Zeit nach Verabreichung therapeutischer Dosen von Ag- und Neosalvarian wurde in der Mehrzahl der untersuchten Fälle eine vorübergehende Zunahme der Spirochätenzahl im Reizserum nachgewiesen, die als Folge eines transitorischen Wachstumsreizes durch das Salvarian aufgefaßt werden muß. Während meist eine Salvarianinjektion zur Beseitigung der Spirochäten aus dem Reizserum genügte, konnten sie in einigen Fällen, bei denen mit niedrigen Dosen (0,1 g Silbersalvarian; 0,15 und 0,3 g Neosalvarian) begonnen wurde, über mehrere Injektionen hinaus, vereinzelt bis zum Rückgang der Effloreszenzen, verfolgt werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 119—46. 20/7. Breslau, Dermatolog. Klin. d. Univ.)

BORINSKI.

**Felke**, *Untersuchungen über den Einfluß von Salvarsan auf den Ablauf serologischer Reaktionen*. Die Wrkg. auch geringer Salvarianbeimischungen zum noch nicht geronnenen Blut äußert sich in einer verbinderten oder verzögerten Gerinnung, in Zerstörung des Komplements, und in einer Beeinflussung der serologischen Rkk., die bei der WASSERMANNschen Rk. zu Eigenhemmung oder Verstärkung einer bestehenden positiven Rk. und bei der SACHS-GEORGISchen Rk. zu Eigenflockung führen. Der Angriffspunkt dieser Störungen wird in Analogie zu anderen die WASSERMANNsche Rk. umwandelnden Eingriffen in einer Strukturveränderung der Serumglobuline gesehen auch die Gerinnungshemmung läßt sich so erklären. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 268—84. 20/7. Rostock, Dermatolog. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

**Walter Brock**, *Zur Dosierung des Salvarsans*. Die von LEWIN (Med. Klinik 1916. Nr. 37) vorgeschlagenen Salvariansdosen von 0,03, bzw. 0,04 g sind, um Heilung herbeizuführen, zu niedrig. Die Methodik von SCHOLZ (2 mal täglich 2 Tage lang je 0,2—0,3 Salvarian, Wiederholung in 4 Wochen, 2—3 mal im ganzen) wird empfohlen. (Münch. med. Wchsehr. 68. 1017—18. 12/8. Kiel, Univ.-Hautklin.)

**Albert Markus**, *Zur Entstehung und Verhütung von Salvarianschädigungen*. Die Ursachen für die Salvarianschädigungen können liegen: im Präparat selbst, in der Herst. der Lsg., Anwendung und Dosierung und im Organismus des Patienten (Idiosynkrasie, innere Störungen, äußere Reize). Die angeführten Faktoren werden besprochen und Hinweise für die Vermeidung von Schädigungen gegeben. (Berl. klin. Wchchr. 58. 965—66. 15/8. München, Privatheilanstalt f. Hautkranke des Vfs.)

BORINSKI.

**Erich Thulcke**, *Die pflanzlichen Antisyphilitica*. Vf. gibt einen Überblick über die meist nur als Volksheilmittel gegen Syphilis benutzten Pflanzen und beschreibt die Anwendungsformen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 488—519. 20/7.)

BORINSKI.

**R. Mendl**, *Klinische Erfahrungen mit Diginorgin*. Das Präparat, nach einem Verf. von WIECHOWSKI hergestellt und unter dessen Kontrolle ausgewertet, soll alle wirksamen Substanzen der Digitalis im natürlichen Zustande und frei von unwirksamen Bestandteilen enthalten und wird in Tropfenform verabreicht, wobei 1 Tropfen rund 7 Froschdosen (1 ccm = 200) entspricht. Es hat sich der bis dahin üblichen Anwendungsform von Digitalis mindestens gleichwertig gezeigt. Bei



organischen Herzfehlern betrug die minimal wirksame Dosis 200 Froschdosen; über 500 werden nicht auf einmal benutzt, nachdem in einem Falle nach 560 starke Bradykardie auftrat. (Zentralblatt f. inn. Med. 42, 626—29. 6/8. Prag, Univ.-Klin. JAKSCH-WARTENHÖRST.) SPIEGEL.

**H. Selter**, *Die Gefahr der Kohlenoxydvergiftungen durch Heizvorrichtungen*. Hinweis auf die Gefahr einer CO-Entw. beim Anbringen von Klappen oder Schiebern im Rauchabzugsrohr. CO-Vergiftungen können ferner entstehen durch undicht schließende Ofentüren, welche den Rücktritt der Heizgase in das Zimmer ermöglichen, und durch falsche oder mangelhafte Anordnung der Abzugskamine in den Wänden. Der durch die Ofenklappe erstrebte Zweck der Einschränkung der Feuerung und des sparsamen Verbrauchs des Brennmaterials kann auch durch eine dicht schließende Regulierung der Zuluft vor der Feuerung erreicht werden. (Gesundheitsingenieur 44. 334—35. 2/7. Königsberg.) BORINSKI.

**Otto Johannsen**, *Über Gichtgasvergiftungen*. Es sind Vermutungen aufgetaucht, daß trocken gereinigtes Gichtgas giftiger sei, als naß gereinigtes, vielleicht durch Vorhandensein von Cyan oder sonstigen unbekanntem Giften, weil bei neueren Vergiftungen außerordentlich schwere Störungen des Verstandes aufgetreten sind. Vf. weist an älteren Fällen nach, daß die Art der Reinigung keinen Einfluß auf die Giftigkeit des Gichtgases hat, auch Rohgas ist ebenso giftig, nur wird es leichter bemerkt, da es nicht geruchlos ist. Die Vergiftungen sind nicht auf besondere unbekanntem Gifte zurückzuführen, sondern sind typische CO-Vergiftungen. Zunahme von Gichtgasvergiftungen durch Anwendung von Reingas ist nicht zu befürchten, da die Putzarbeiten geringer werden, und bessere Einrichtungen benutzt werden können als bei Rohgas. (Stabl u. Eisen 41. 1141—43. 18/8. Brebach [Saar].) ZAPP.

**Robert F. Loeb**, **Arrie V. Bock** und **Reginald Fitz**, *Akute Nitrobenzolvergiftung mit Studien über das Blut in 2 Fällen*. Die Blutunters. auf der Höhe der Vergiftung in 2 Fällen (durch nitrobenzolhaltigen „Jamaica gingers“) ergab kein Methämoglobin, Verminderung des Oxyhämoglobins auf 6,2, bzw. 4,8%, im arteriellen Blute und Verminderung des O-Bindungsvermögens auf 8,9, bzw. 6,2 Volum.%, im venösen, mäßige Leukocytose. In beiden Fällen bestand 6 Stdn. Anurie, im Harn p-Aminophenol. Der N-Umsatz war nicht verändert, titrierbare Harnacidität nicht gesteigert. — Eine dritte Vergiftung kam durch Resorption von der Haut aus (Tränkung der Kleider mit  $C_6H_5 \cdot NO_2$  enthaltendem Putzöl) zustande. (Amer. Journ. of the med. sciences 161. 539—46. Boston, Massachusetts gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 8. 343. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

**R. Lissy**, *Experimentelle Untersuchungen über das Bienengift*. Das Bienengift wird auf Grund der berichteten Beobachtungen zu den proteotoxischen Giften gezählt. Es schließt sich eng an die Schlangengifte und an das Skorpiongift an. Infolge seiner vorübergehenden drucksteigernden Wrkg. ist es dem Gifte von *Crotalus terrificus* ähnlich. (Arch. internat. de Physiol. 16. 272—87. Lausanne, Inst. de Physiol. de l'Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 352. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

**Fr. Port**, *Über Rißpilzvergiftungen*. Bericht über einige Vergiftungsfälle durch den weinroten Rißpilz (*Inocybe frumentacea*). Charakteristisch ist das sehr rasche Auftreten der ersten Vergiftungserscheinungen. Das klinische Bild wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. 68. 985—86. 5/8. Augsburg, Städt. Krankenh.) BORINSKI.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Dorothy Lillian Foster** und **Dorothy Mary Moyle**, *Die Wirkung niedriger Temperaturen auf einige physiologische, chemische und physikalische Eigenschaften des Amphibienmuskels*. Durch fortgesetztes Halten bei 0° können Froschmuskeln in einen Zustand der Unerregbarkeit versetzt werden, ohne daß sie starr werden



oder das Aussehen n. Muskeln verlieren. In Luft und  $O_2$  tritt dieser Zustand der Unerregbarkeit ohne B. von Milchsäure ein, in  $N_2$  dagegen geht die Unerregbarkeit mit B. von Milchsäure einher. Dabei werden die Muskeln aber starr u. durchscheinend. Für n. Muskeln isotonische Lsgg. sind für diese unerregbaren Muskeln hypertonisch, für n. hypotonische Lsgg. weniger hypotonisch. Außer diesen physikalischen Veränderungen ließen sich aber chemische im unerregbaren Froschmuskel nicht feststellen. (Biochemical Journ. 15. 334—46. [6/3.] Cambridge, Biochem. Lab.) ARON.

**Leonh. Wacker**, *Kohlensäureddruck oder Eiweißquellung als Ursache der Muskelkontraktion? II. Zugleich Richtigstellung der von Fürth veröffentlichten Entgegnung.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. 107. 117; C. 1920. III. 604. Vgl. dazu FÜRTH, Biochem. Ztschr. 113. 42; C. 1921. I. 586.) Vf. stellt nochmals die Gründe gegen die Quellungstheorie und für die  $CO_2$ -Theorie zusammen und kritisiert die Gegenführungen FÜRTHS. Als weitere Stütze für die  $CO_2$ -Theorie werden im Anhang die Verhältnisse bei anoxybiotischen Vorgängen besprochen. (Biochem. Ztschr. 120. 284—302. 3/8. [17/5.] München, Pathol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**H. Bierry und F. Rathery**, *Leber, Blutplasma und Eiweißzucker.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1590; C. 1921. I. 425.) Aus Bestst. des Gehaltes an Zucker, Eiweißzucker, Eiweißkörpern u. N im subhepatischen Blut, Pfortaderblut u. anderem Blut bei Hunden schließen Vff., daß das Blutplasma in der Leber eine Veränderung seiner qualitativen und quantitativen Zus. erfährt, da in diesem Organ Zucker auf Kosten der Eiweißkörper in Freiheit gesetzt wird. Diese Funktion der Leber war noch nicht bekannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1445—47. 6/6.\*) ARON.

**J. Voigt und M. Fritz**, *Versuche mit kolloiden Metallen zum Studium der Funktionsweise der Nieren.* Die Verhältnisse der Metallablagerung in der Niere nach Injektionen von kolloidalem  $AgCl$  und  $AgJ$ ,  $Cu$ ,  $Bi$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Au$  und  $Ag$  werden geschildert und versucht, daraus Schlüsse bzgl. Aufgabe und Arbeitsweise einzelner Elemente der Niere zu ziehen. (Biochem. Ztschr. 120. 303—18. 3/8. [2/4.] Göttingen, Wildungen.) SPIEGEL.

**E. Freudenberg und P. György**, *Über Kalkbindung durch tierische Gewebe.* III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 115. 96; C. 1921. I. 925.) Knorpelproben, die  $Ca$  oder  $Mg$  gebunden hatten, nehmen aus Phosphatlsgg.  $PO_4$  auf, solche mit  $Na$  nicht. Von den möglichen Ursachen der Erscheinung konnte eine lediglich mechanische Imprägnation mit  $Ca$ -Phosphat durch aufeinanderfolgende Diffusion beider Lsgg. in das Kolloid ausgeschlossen werden, sowohl durch histologische Unterss. als auch durch die Tatsache, daß bei saurer Rk. ( $p_H = 3$ ) mit  $CaCl_2$ - oder  $MgCl_2$ -Lsg. behandelter Knorpel keine  $PO_4$  aufnimmt, während in üblicher Weise gewonnene  $Ca$ - und  $Mg$ -Knorpel dies auch aus  $H_2PO_4$ -Lsgg. dieser Rk. tun. Ob bei der Rk. des an Kolloid gebundenen  $Ca$  mit  $H_2PO_4$  jene Verb. zerlegt und ein  $Nd.$  von  $Ca$ -Phosphat eingelagert wird, oder ob das entstehende  $Ca$ -Phosphat mit dem Kolloid, an das  $Ca$  gebunden war, eine komplexe Verb. bildet, ließ sich noch nicht entscheiden. — Die Knochengrundsubstanz *Ossein* verhält sich wie Knorpel. (Biochem. Ztschr. 118. 50—54. 27/6. [7/3.] Heidelberg, Kinderklin.) SPIEGEL.

**F. Umber**, *Über Kalksicht.* Zusammenfassender Vortrag und Demonstration von 2 Fällen. (Berl. klin. Wechschr. 58. 909—12. 8/8. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenhaus.) BORINSKI.

**Masao Sasakawa**, *Beiträge zur Glykogenverteilung in der Haut unter normalen und pathologischen Zuständen.* Die n. Epidermis ist glykogenhaltig in der ersten Hälfte des Embryonallebens, glykogenfrei in der späteren Zeit des Embryonallebens und im extrauterinen Leben. In den pathologischen Fällen läßt sich das Glykogen in der Epidermis bei der entzündlichen Epithelwucherung, am Geschwürs- und



Fistelraude, zeitweise neben Blasen und über den bösartigen Geschwülsten nachweisen. Es ist experimentell gelungen, in der Epidermis der Tiere im Bereich der Fistel Glykogen nachzuweisen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 418—43. 20/7. Genf, Patholog. Inst.) BORINSKI.

**Karl Heudorfer**, *Untersuchungen über die Entstehung des Oberhautpigments und dessen Beziehung zur Addison'schen Krankheit*. Die Eigenschaft, postmortal Pigment zu bilden, kommt prinzipiell jeder Haut zu; die Pigmentneubildung ist um so stärker, je mehr Pigment in der Haut vorher vorhanden war. Es ist anzunehmen, daß die Haut in einer Beziehung eine den Nebennieren gleichsinnige Funktion ausübt, also ein innersekretorisches Organ ist, und beim Ausfall der Nebennieren vikariierend für sie eintritt. Durch diese kompensatorische Steigerung der Funktion des Hautepithels entsteht dann die Überpigmentierung, wobei die Pigmentb. vielleicht nur eine Begleiterscheinung der Funktionssteigerung ist. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 339—60. 20/7. Köln, Pathol. Inst. d. Univ.) Bo.

**Erich Urbach**, *Über das Vorkommen von Fibrin in syphilitischen Prozessen*. In den meisten Fällen von Hautsyphilis wurde Fibrin im Gewebe der Haut in allen jenen Stadien gefunden, bei denen eine stärkere entzündliche Exsudation (nicht Eiterung) vorhanden ist. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 444—53. 20/7. Breslau, Univ.-Klin. f. Hautkrankh.) BORINSKI.

**Victor C. Myers**, *Chemische Veränderungen des Blutes bei Krankheiten. VII. Chloride*. Ein relativ hoher Gehalt von Chloriden im Blut wird gefunden bei Nephritis, einigen pathologischen Herzveränderungen, sowie bei Anämie, niedere Werte bei fieberhaften Erkrankungen, Diabetes u. insbesondere bei Pneumonie. Abnorm hoher Cl-Gehalt beruht meistens auf Störungen der Nierenfunktion. Die Ausscheidung von Chloriden und der N-Verbb. scheint voneinander gänzlich unabhängig. (Journ. of laborat. and clin. med. 6. 17—22. 1920. New York City, New York post-graduate med. school and hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 289. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

**H. Bierry, F. Rathery und Levina**, *Der Eiweißzucker bei Krebskranken*. (Vgl. BIERRY u. RATHERY, C. r. soc. de biologie 83. 1590; C. 1921. I. 425.) Der Eiweißzucker im Venenblutplasma war bei 10 Krebskranken erheblich höher (1,39 bis 2,66<sup>0</sup>/<sub>100</sub>) als bei n. Personen (0,60—0,80<sup>0</sup>/<sub>100</sub>). (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 58—57. 4/7.)\* ARON.

**Kj. von Oettingen**, *Beiträge zur Frage der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen im menschlichen Blut*. Die Verss. des Vfs. ergaben in Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben der Literatur, daß die primäre Ursache für beschleunigte Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen in der Blutfl. liegt. Im Gravidenblut, wo eine solche Beschleunigung vorliegt, nimmt die Geschwindigkeit bei Herabsetzung der Blutkörperchenmenge innerhalb gewisser Grenzen ab. Nimmt man den durch Fällung mit verd. A. aus Gravidenplasma erhaltenen Nd. in Nabelschnurplasma auf, so wirkt dieses beschleunigend, ebenso gewinnt Gravidenplasma, dem diese Funktion durch Schütteln mit Bolus entzogen war, sie durch Aufnahme des A.-Nd. wieder. Die Unterschiede zwischen Graviden- und Nabelschnurblut lassen sich auch im defibrinierten Blut, wo die absol. Senkungsgeschwindigkeiten stark vermindert sind, nachweisen. Es wird daher angenommen, daß die Unterschiede nicht durch Vermehrung oder Verminderung einer bestimmten Eiweißsubstanz bedingt sind, daß vielmehr die physikalische Struktur der Eiweißkörper der Blutfl. dafür maßgebend ist. Dafür sprechen auch Verss., in denen sich Parallelismus zwischen der Senkungsgeschwindigkeit und dem Grade der Plasmalabilität (Koagulierbarkeit, Fällbarkeit bei partieller Sättigung mit NaCl oder mit verd. A.) ergab. (Biochem. Ztschr. 118. 67—92. 27/6. [10/3.] Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.; Univ.-Frauenklin.) SPIEGEL.



**S. Bergel**, *Die Lymphocytose, ihre experimentelle Begründung und biologisch-klinische Bedeutung.* Zusammenfassender Vortrag. (Berl. klin. Wchschr. 58. 995 bis 998. 22/8) BORINSKI.

**R. Doerr und W. Berger**, *Der Gehalt des Bluteserums an artspezifischem Eiweiß.* Der Bestand des Organismus an artspezifischem Eiweiß ist keine konstante Größe, sondern kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Erhöhung des Globulingehaltes bewirkt eine Steigerung der Antigenwrkg. Da diese Steigerung gerade dann erfolgt, wenn blutfremde Eiweißstoffe parenteral einverleibt werden, so ist ein regulatorischer Vorgang anzunehmen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93. 147—62. 28/7. Basel, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Anton Hofmann**, *Die Agglutininbildung nach intravenöser Injektion des Impfstoffes und die Beeinflussung des Agglutinititers durch unspezifische Proteinkörper.* Es werden die Fehlerquellen erörtert, die beim Vergleichen verschiedener Agglutinationstiter miteinander zu beachten sind. Auf eine Methode, die diese Fehlerquellen möglichst ausschaltet, wird hingewiesen. Der Verlauf der Agglutininab. nach intravenösen Injektionen des Impfstoffes wird dargelegt. Eine Beeinflussung des stabilen Agglutinationstiters durch unspezifische Proteinkörper konnte nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. Hyg. und Infekt.-Krankh. 93. 18—24. 28/7. Duisburg.) BORINSKI.

**Hans Munter**, *Über die Abspaltung von Antikörpern bei agglutininbeladenen Bakterien.* Mit Agglutinin beladene Bakterien geben bei der Waschung, bezw. der Digestion mit NaCl und anderen Fl. Antikörper ab. Das gleiche geschieht beim Digerieren der beladenen Bakterien mit Serum, wie dies bei dem „umgekehrten CASTELLANISCHEN Vers.“ der Fall ist. Bei Verwendung natürlich gewonnener oder künstlich hergestellter Mischsera werden neben den spezifischen (homologen) auch heterologe und n. Agglutinine übertragen. Beim Digerieren, bezw. Waschen beladener Bakterien (in physiologischer NaCl-Lsg.) zeigen nicht nur die erste Waschl., sondern auch die weiteren oft beträchtliche Agglutinationswerte. Das Auftreten der Agglutinine in der Digestionsfl. beim „umgekehrten CASTELLANISCHEN Vers.“ beruht neben der Dissoziation reversibler gebundener spezifischer Agglutinine auf der Loswaschung adsorbierter Serumteilchen, die Träger der unspezifischen und Normalagglutinine sind. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93. 25—34. 28/7. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

**E. Weil**, *Das Problem der Serologie der Lues in der Darstellung Wassermanns.* Polemik gegen WASSERMANN. (Berl. klin. Wchschr. 58. 193; C. 1921. I. 876.) (Berl. klin. Wchschr. 58. 966—70. 15/8. Prag.) BORINSKI.

**August v. Wassermann**, *Neue experimentelle Forschungen über Syphilis.* Erwiderung auf die Ausführungen von WEIL. (Berl. klin. Wchschr. 58. 966; vorst. Ref.) (Berl. klin. Wchschr. 58. 970. 15/8.) BORINSKI.

**F. Erdstein und L. Fürth**, *Zur Kenntnis der Wirkung blanker Metalle auf Toxine.* Bei den von BAUMGARTEN u. LUGER (Wien. klin. Wchschr. 30. 1224 ff.; C. 1917. II. 752. 767. 1918. I. 35) beobachteten Wrkkg. handelt es sich nach den Unterss. der Vf. wahrscheinlich nicht um eine elektive Schädigung der toxophoren Gruppe, sondern um vollständige Destruktion des Giftes, vielleicht infolge B. komplexer Metall-Toxinverb. Reaktivierung der durch Metallwrkg. geschädigten Toxine, wie sie LUGER (Biochem. Ztschr. 117. 153; C. 1921. III. 487) bei Fermenten fand, konnte nicht festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 118. 256—58. 27/6. [29/3.] Wien, II. med. Klin. d. Univ.) SIEGEL.

**B. Busson und E. Löwenstein**, *Über Immunisierung mit Diphtherietoxin-Antitoxingemischen.* IV. Mitt. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 11. 337; C. 1921. I. 968.) Das Ergebnis der bisherigen Unterss. wird dahin zusammengefaßt, daß mit



neutralen und schwach überneutralen Gemischen beim Meerschweinchen u. Kaninchen aktive u. passive Immunität erzeugt werden kann, u. daß dies auch beim Menschen zu gelingen scheint. Die Neutralisierung des Toxins durch Antitoxin ist nicht in kurzer Zeit vollendet, sondern es finden immer noch, selbst noch nach Jahren, kleine Verschiebungen auf Kosten des Antitoxins statt. Nach Injektion des Gemisches erfolgt die B. von Antitoxin im Organismus viel langsamer als nach Toxin allein, besonders bei Kaninchen. Es scheint, daß die Toxin-Antitoxinverbb. im Organismus längere Zeit als solche erhalten bleiben, ihre vollkommene Zerlegung sich erst allmählich vollzieht, und dann das erst nach und nach freiwerdende Toxin zu großem Teile, vielleicht vollständig als Antigen wirkt, und zwar in wirksamerer Weise, als eine einmal verabreichte untödtliche Dosis freien Toxins zu wirken vermag. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 572—79. 10/8. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.)

SPIEGEL.

**A. Besredka**, *Schutzimpfung auf dem Hautwege. Milzbrand: Hautinfektion, Hautimpfung, Hautimmunisierung.* Die klassische Art der Milzbrandschutzimpfung gelingt bei Meerschweinchen nicht. Es gelingt, diese Tiere (und auch Kaninchen) durch Einreiben des Virus in die rasierte Haut oder intracutan zu infizieren und zu immunisieren. Das Serum so immunisierter Meerschweinchen enthält keine Antikörper, die nicht vorherbehandelte Tiere gegen die Infektion zu schützen vermögen. Der erzeugte Schutz erstreckt sich nur auf die Haut, imponiert aber deshalb als allgemeiner, weil diese Tierart gegen die Infektion mit Milzbrand auf anderen Wegen von Natur refraktär ist. (Ann. Inst. Pasteur 35. 421—30. Juli.) Sr.

**E. Couvreur und X. Chahovitch**, *Über einen natürlichen Abwehrvorgang gegen mikrobielle Infektionen bei den Wirbellosen.* (Vgl. PAILLOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 397; C. 1921. I. 1011.) Das Blut des Seidenwurmes und die Bauchhöhlenfl. der Raupe *Sericaria mori* vermögen Mikroben zu zerstören; Colibacillen und Pyocyaneus werden durch einen mehr oder minder langen Kontakt mit den betreffenden Fl. abgetötet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 711—13. 14/3.\*) ARON.

**A. Paillot**, *Rolle der Säfte bei der extrazellulären Zerstörung von Mikroben bei den Insekten.* Die von COUVREUR und CHAHOVITCH (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 711; vorst. Ref.) studierte antiseptische Wrkg. des Blutes und des Pankreassaftes einiger Wirbelloser gegen Pyocyaneus und Colibacillen hat mit der Frage der Immunität bei den Wirbellosern nicht das geringste zu tun. (C. r. d. l'Acad. 172. 876—78. 4/4.\*)

ARON.

**E. Couvreur und X. Chahovitch**, *Gegen die mikrobiellen Infektionen bei den Wirbellosern.* (Entgegnung auf die Arbeiten von PAILLOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 876; vorst. Ref.) Bei den Wirbellosern ist bisher nur eine natürliche, keine erworbene Immunität nachgewiesen; die Existenz von Antikörpern wird deshalb nicht zugegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1126—27. 18/5.\*) ARON.

**W. Baumgarten**, *Die intraperitoneale Cholerainfektion und der Pfeiffersche Versuch bei der Maus.* Die beschriebenen Verss. bilden eine Betätigung der PFEIFFERschen Anschauung, daß der Serumschutz bei der Cholera nicht antitoxisch ist, sondern daß eine Mitwrkg. des Körpers nötig ist, der vor allem das zur Auflösung der Bakterien notwendige Komplement liefern muß. Dieses ist bei der Maus nicht so reichlich vorhanden wie beim Meerschweinchen; daher versagt gegenüber großen Infektionsdosen die Schutzwrkg. des Immuserums. Durch Zuführung von Komplement können die Erfolge verbessert werden. Bei größeren Dosen von Cholera-vibrionen war die Wrkg. aber auch dann unsicher. Es ließen sich durch Vorbehandlung mit Bouillon regelmäßige Erfolge erreichen. (Ztschr. f. Hyg. u. Inf.-Krankh. 93. 87—95. 28/7. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.)

BOBINSKI.

**B. Nannyn**, *Die Gallensteine, ihre Entstehung und ihr Bau.* Zusammenfassende Erörterung. Chemisch kommt folgendes in Betracht: Die Steine der kleinsten



Gallenwege enthalten fast kein Cholesterin, aber viel Ca-Verbb. des Gallenfarbstoffes und seiner Oxydationsprodd. Mit der B. dieser kleinen, auf infektiöse Cholangiolen zurückgehenden Bilirubinkalksteinchen kann das Gallensteinleiden beginnen. In die Gallenblase gespült, geben sie das Zentrum für Gallenblasensteine aller Art ab, in denen sie als schwarzer Kern stecken. Abgesehen von diesen ist die chemische Zus. der Gallensteine qualitativ eintönig; nur Cholesterin und Bilirubinkalk beteiligen sich maßgebend am Steinaufbau. (Mitt. a. d. Grenzgeb. d. Med. u. Chirurg. 33. Heft 1; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 273. Ref. GRUBER.) Sr.

**Frances Millikin**, *Die Gegenwart von Zucker im Urin Neugeborener vor der Aufnahme von Nahrung*. Es wurde bei stark saurer Rk. regelmäßig Zucker gefunden, im Mittel 0,07—0,08%, zum größten Teil gärfähig (Traubenzucker?). (Amer. Journ. of dis. of children 21. 484—87. Chicago, OTHO S. A. SPRAGUE mem. Inst.; Ber. ges. Physiol. 8. 298. Ref. ARON.) SPIEGEL.

**A. Richaud**, *Einige Untersuchungen über die Häufigkeit der Albumosurie und der Peptonurie*. Die Aufklärung über das V. und die gegenseitigen Beziehungen von Albumosurie und Peptonurie ist durch die Schwierigkeit der sicheren analytischen Unterscheidung sehr behindert. Die durch Trennung der Albumosen von den Peptonen durch Ammoniumsulfat aus dem durch Essigsäure und NaCl von Albumin befreiten Harn erhaltenen Ergebnisse haben daher nur bedingten Wert; auch zeigte sich, daß die üblich zum Nachweis der Peptone benutzten Reagenzien, Tanninessäure und Phosphorwolframsäure, nicht in allen Fällen unter sich eindeutige Resultate ergeben. Von zahlreichen untersuchten Harnen fanden sich Albumosen nur in 4 Fällen, die eine pathologische Deutung des V. der Albumosen im Harn nicht gestatten. Dagegen waren in 36 von 71 pathologischen und in 3 von 5 anscheinend n. Harnen Peptone bei verschiedenartigen Erkrankungen nachweisbar, so daß das Auftreten von Peptonen im Harn als eine häufige Erscheinung anzusprechen ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 376—83. 1/5.) MANZ.

## 6. Agrikulturchemie.

**W. P. Kelley und A. B. Cummins**, *Chemische Einwirkung von Salzen auf Böden*. Es wurden die chemisch äquivalente Lsgg. der Chloride, Sulfate und Nitrate einer gegebenen Base, die wirklich äquivalente chemische Rk. in den Böden hervorriefen, untersucht. Die Löslichkeit des Anions der neutralen Salzlsgg. wurde durch die untersuchten Böden materiell nicht beeinflußt. Es fand aber ein Basenwechsel statt derart, daß ein Teil der Base des hinzugefügten Salzes aus der Lsg. auschied und eine chemisch äquivalente Menge anderer Basen aus den Bodensilicaten in Freiheit gesetzt wurde. Nach dem Umfange, wie die einfachen Salze diese Rkk. mit den untersuchten Böden hervorrufen, stehen sie in folgender aufsteigender Reihe: Ca, Na, NH<sub>3</sub>, K, Mg. Ca wird am leichtesten aus diesen Böden ersetzt, die Löslichkeit des Mg und K wächst bis zu einer gewissen Grenze. Es ist nicht sicher, daß bemerkenswerte Mengen an Na durch eins der angewandten Salze frei werden. Beträchtliche Mengen Phosphorsäure werden durch alle untersuchten Böden gefällt. Durch Einw. alkal. Lsg. auf die Böden wurde n. Carbonat in Dicarbonat umgewandelt. Die Rkk. zwischen Neutralsalzen und Böden sind von der Konz. abhängig und gehorchen anscheinend dem Prinzip der Massenwrkg. Sie sind augenscheinlich umkehrbar. Es ist festgestellt, daß die Lsg., welche mit den Wurzeln der Pflanzen nach der Zugabe eines l. Salzes zum Boden in Kontakt bleibt, notwendigerweise von einer einfachen, wässrigen Lsg. des zugefügten Salzes verschieden sein muß. Aus den Bodensilicaten werden Basen in Lsg. gebracht, deren Menge bei den verschiedenen Böden variiert. Die Ionenkonz. der alkal. Lsgg. kann sehr wesentlich herabgesetzt werden. Die fortgesetzte Zufuhr von l. Salzen im offenen Feld, wo die Reaktionsprodd. entweder durch das Wachsen



oder Auslaugen entfernt werden, muß schließlich ein chemisches System entstehen lassen, das von dem ursprünglich vorhandenen abweicht. Wie später gezeigt werden wird, ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften des Systems. (Soil Science 11. 139—59. Berkeley, Univ. of California.) GARTENSCHLÄGER.\*\*

M. M. Mo Cool und L. C. Wheating, *Einige Studien über den Umfang der Bildung löslicher Substanzen in mehreren organischen Böden*. Behandelt wird die relative Löslichkeit, das Vermögen des Bodens zur B. l. Substanzen, bei verschiedenen Temp. und unter verschiedenen Feuchtigkeitsverhältnissen, sowie in verschiedenen Tiefen des betreffenden Bodenabschnittes. Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei einem gegebenen Feuchtigkeitsgehalt eine höhere Temp. die B. l. Materials begünstigt und umgekehrt. Bei höheren Temp. erstreben die besten Feuchtigkeitsverhältnisse größere Mengen in Lag. zu bringen, als man unter gesättigten Wasserverhältnissen fand. Bei niedrigeren Temp. ist das Gegenteil der Fall. Organische Böden variieren in verschiedener Tiefe im Betrag l. Substanzen. Tiefer als 2 Fuß sind die untersuchten Düngerböden sehr inaktiv. Im allgemeinen nimmt die Fähigkeit, l. Material zu bilden, regelmäßig von der Oberfläche nach unten zu ab. Die Zone der Verwitterung und die Gegend der größten Aktivität fallen eng zusammen. (Soil Science 11. 233—47. Ann Arbor, Michigan agric. college; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 130—31. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SPIEGEL.

C. O. Townsend, *Bemerkungen über das Wachstum der Zuckerrübe*. Zusammenfassende Erörterung der Ausdehnung des Zuckerrübenanbaues in den Vereinigten Staaten, der günstigsten Wachstumsbedingungen und der vorteilhaftesten Aufbereitung des Bodens. (Sugar 23. 317—19. Juni. U. S. Dept. of Agric.) RÜHLE.

W. W. Tracy jr., *Erfolgreiche Zuckerrübensamenzucht*. Abschluß der früheren Betrachtungen (vgl. Sugar 23. 143; C. 1921. III. 396) durch Erörterung der Wachstumsverhältnisse, der Ernte und des Dreschens und Reinigens der Samen. (Sugar 23. 251—52. Mai. U. S. Dept. of Agric.) RÜHLE.

Hugo Fischer, *Kritisches zur Kohlensäuredüngung*. Kritische Besprechung der gegen die Anwendung der CO<sub>2</sub>-Düngung auf Grund neuer Vers.-Ergebnisse erhobenen Einwände unter Hervorhebung der von anderen Forschern erzielten bedeutenden Ertragssteigerungen durch vermehrte CO<sub>2</sub>-Zufuhr. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 33. I. 197; C. 1921. I. 822.) (Angew. Bot. 3. 129—44. Mai-Juni. Essen a. R.) BERJU.

Chr. Schätzlein, *Über den Gehalt von Rebenblättern, Trauben, Most, Wein, Hefe, Trester und Tresterwein an Arsen, Blei und Kupfer als Folge der Schädlingsbekämpfung*. Da die vor dem Kriege zur Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms verwendeten Tabaksextrakte und Nicotinpräparate fast ausschließlich vom Auslande stammen, ist deren ökonomische Anwendung jetzt nicht mehr möglich, u. es muß daher zur Schädlingsbekämpfung im Weinbau zur Verwendung der As-Präparate zurückgegriffen werden. Vf. untersuchte die auf Versuchspartellen mit Schweinfurter Grün, Uraniagrün und mit Bleiarseniat besprengten Rebenbestandteile und der aus ihnen für Fütterungszwecke und als Genußmittel zur Verwendung kommenden Prodd. auf ihre Gehalte an As, Pb und Cu und fand an allen Teilen der Reben und in den hieraus gewonnenen Erzeugnissen schwankende Mengen dieser Gifte. Obgleich die mit Pb-haltigem Mittel (Zabulon) bespritzten Reben geringere Giftmengen enthalten als die mit Uraniagrün behandelten, empfiehlt Vf. die Verwendung des Uraniagrüns, da das Pb wegen seiner schleichenden Giftwrkg. gefährlicher als die As-Verbb. ist. Es enthielten die Prodd. der mit Uraniagrün bespritzten Partellen (120—150 g auf 100 l) in 1 kg, bezw. in 1 l: Trauben 1 Woche nach der Sauerwurmspritze 6,9 mg As, Traubenbeeren 2 Monate nach der Sauerwurmspritze 0,89 mg As, desgleichen 3-mal gewaschen 0,88 mg As, Most 0,90 mg



As, Wein beim 1. Abstich 0,60 mg As, Tresterwein ( $\frac{1}{8}$  Uraniagrüntrester,  $\frac{5}{8}$  Asfreie Trester) 0,20 mg Arsen, Hefe 74,2 mg As in 1 kg Trockensubstanz. Hiernach würde die höchste medizinische As Dosierung pro die in etwa  $12\frac{1}{2}$  l Wein und in  $8\frac{1}{2}$  kg Trauben enthalten sein. Das in den Mosten enthaltene Cu wird bei der Gärung vollständig ausgeschieden. (Der Weinbau der Rheinpfalz 9. 212—17. 9/7. Neustadt a. d. H. Sep. v. Vf.)

BERJU.

C. O. Swanson, *Wirkung des Futters auf die Entwicklung der Schweine*. Eine Anzahl junger, wachsender Schweine wurde nur mit Körnerfutter, eine andere Abteilung mit Körnerfutter und Aschenbestandteilen und eine dritte Abteilung mit Getreidekörnern und berechneten Beimischungen zur Ergänzung der im Körnerfutter fehlenden Protein- und Aschenbestandteile gefüttert. Die Zusatzfuttermittel bestanden aus käuflicher Knochenasche, synthetischer Asche, Milcheiweiß, Blutalbumin usw. Vor Beginn und nach Beendigung der Einzelvers. wurde je 1 oder 2 Schweine geschlachtet und nach Feststellung des Gesamtlebens- und Schlachtgewichtes das Gewicht der einzelnen Körperbestandteile für sich bestimmt und deren chemische Zus. analytisch ermittelt. Die Entw. der nur mit Körnerfutter ernährten Tiere war eine sehr kümmerliche, und der Körper der ausgeschlachteten Tiere zeigte bei hohem Wassergehalt einen niedrigen Fettgehalt. Etwas besser war die Entw. derjenigen Tiere, bei welchen obige Beimischungen in geringen und unzureichenden Mengen gegeben wurden, wodurch besonders ein höherer Fettgehalt erzielt wurde. Bei Tieren, welche genügende Zusatzmengen von Eiweiß u. Asche erhalten hatten, war der Wassergehalt der ausgeschlachteten Tiere angenähert gleich dem Fettgehalte. Diese Befunde gelten jedoch nur für Schweine bis zu einem Gewicht von 225 lbs. Bei schwereren Tieren nimmt der Fettgehalt mit dem Körpergewicht zu, womit eine relative Abnahme des Wassergehaltes verbunden ist. Die Entw. der inneren Organe steht in enger Beziehung zum Proteingehalte der Futtermittel. Proteinreiches Futter erzeugt im allgemeinen größere innere Organe, doch machen sich hierbei individuelle Unterschiede in merklicher Weise geltend. Von dem nur im reinen Körnerfutter gebotenen Protein wurde nur 1 lb von 7,5 lbs aufgespeichert, bei geringer Proteinzugabe war dieses Verhältnis 1:5,11 u. bei ausreichendem Zusatz in Form von Casein 1:3,5. Die Proteinaufspeicherung wird durch Fütterungsnormen mit weitem Nährstoffverhältnis günstig beeinflusst. Ähnliche Beziehungen wurden für die Aufspeicherung der im Futter enthaltenen Energiewerte durch Fettbildung gefunden. Größere Beimischungen von Proteinen anderer Herkunft als den aus der Milch stammenden bewirkt zwar ein schnelleres Wachstum, doch wird von dem hierbei gebotenen Protein eine verhältnismäßig geringere Menge als nutzbares Protein aufgespeichert. Bei Dauerfütterungsverss. mit Körnerfutter und Aschenbestandteilen und Körnerfutter mit proteinfreier abgerahmter Milch wurden während der ersten 500 Tage bei  $3\frac{1}{2}$  und  $4\frac{1}{2}$  Monat alten Versuchstieren nur die geringen Gewichtszunahmen von 56, bzw. 51 lbs zu 131 und 132 lbs erzielt. Nach dieser Zeit gestaltete sich die Entw. der Tiere günstiger, welche nach 900 Tagen 383, bzw. 379 lbs wogen. Das mit Körnerfutter allein ernährte Tier zeigte nach 500 Tagen eine Gewichtszunahme von 58 lbs auf 134 lbs und wog nach 1060 Tagen 596 lbs. Die in dieser Zeit aufgenommene Futtermenge war 3099,66 lbs Körnerfutter auf Trockensubstanz berechnet. (Journ. Agricult. Research 21. 279—341. 1/6. Kansas, Agric. Exper. Station.)

BERJU.

## F. Bibliographie.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 15—21. Berlin-Wien 1921. gr. 8. mit Figuren.



- Inhalt: Lieferung 15 (Abteil. I. Chemische Methoden. Teil 3. Heft 1): **Biehringer, J.**, Die wichtigsten stöchiometrischen Berechnungen. — **Emich, F.**, Methoden der Mikrochemie. (324 SS. mit Abbildungen.) Mark 48.
- Lief. 16 (Abteil. I. Teil 3. Heft 2): **Lieb, H.**, Die Mikroelementaranalyse mit Einschluß der Halogenbestimmung nach **FRITZ PREGL.** — **Dubsky, J.**, Halb-Mikroelementaranalyse nach **J. V. DUBSKY.** — **Fodor, A.**, Die Mikro- und Makrokjeldahl-Stickstoffbestimmung. — **Simonis, H.**, Makroelementaranalyse mit Einschluß der Halogenbestimmung. — **Dennstedt, M.**, Die vereinfachte Elementaranalyse. — **Oelsner, A.**, Methodik der Gesamtstickstoffbestimmung in Gegenwart von Nitrat u. Nitrit. (SS. 225—308 mit Abbildungen.) Mark 27.
- Lief. 17 (Abteil. V. Teil 2. Heft 1): **Unna, G.**, Chromolyse, Sauerstoffe und Reduktionsorte. (86 SS.) Mark 12.
- Lief. 18 (Abteil. 5. Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus. Teil 3. Entwicklungsmechanik. Heft 1): **Spemann, H.**, Mikrochirurgische Operationstechnik. — **Barfurth, D.**, Erforschung der Regeneration bei Tieren. — **Przibram, H.**, Studium des Einflusses der Wärme, des Lichtes, der Elektrizität, der Schwerkraft und Zentrifugalkraft auf die Entwicklung. — **Herbst, K.**, Die chemischen und physikalischen Methoden auf dem Gebiete der Entwicklungsmechanik. — **Neumayer, L.**, Technik der experimentellen Embryologie. (218 SS. mit Abbildungen.) Mark 33.
- Lief. 19 (Abteil. 13. Methoden der Immunitätsforschung. Teil 2. Heft 1): **Pfeiffer, H.**, Die Arbeitsmethoden bei Versuchen über Anaphylaxie. — **Dold, H.**, Die Präcipitine u. die Methoden der Präcipitation. — **Messerschmidt, T.**, Die Agglutination (einschließlich der Paragglutine). Die Opsonine. (240 SS. mit Abbildungen.) Mark 36.
- Lief. 20 (Abteil. 1. Chemische Methoden. Teil 10. Spezielle chemische Methoden. Heft 1): **Fonrobert, E.**, **Harries, C.**, **Grafe, V.**, u. **Brieger, W.**, Kautschuk und Flechtenstoffe. (438 SS.) Mark 60.
- Masméjan, A.**, et **Berehara, E.**, Le pétrole, son utilisation comme combustible. Paris 1921. 8. (Fr. 20.)
- Mindes, J.**, Die Selbstbereitung pharmazeutischer Spezialitäten. 4., verbesserte Auflage. Wien 1921. 8. 154 SS. Mark 12.
- Planck, M.**, Vorlesungen über Thermodynamik. 6. Auflage. Berlin 1921. gr. 8. 292 SS. mit 5 Figuren. Gebunden. Mark 45.
- Psenica, N.**, Die nitririerte Nesselfaser vom technologischen u. sprengstofftechnischen Standpunkte. Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulosen. Wien 1921. gr. 8. 128 SS. mit 27 Abbildungen. Mark 30.
- Schneidewind, W.**, Die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Lehrbuch auf der Grundlage wissenschaftlicher Forschung und praktischer Erfahrung. 4., neubearbeitete Auflage. Berlin 1921. gr. 8. 550 SS. mit 15 Tafeln. Gebunden. Mark 68.
- Valentiner, S.**, Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper u. der Gase in elementarer Darstellung. 2. erweiterte Auflage. Braunschweig (Sammlung **VIEWEG.** Heft 16) 1921. gr. 8. V und 90 SS. mit 5 Abbildungen. Mark 11,20.
- Wiesner, J. v.**, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches. Unter Mitwirkung von **M. BAMBERGER.** 3., umgearbeitete Auflage von **J. Moeller.** Band 3. Leipzig 1921. gr. 8. VII und 1019 SS. mit 332 Textfiguren. Mark 108.
- Band 1 erschien im Jahre 1914, Band 2 1918.