

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

A. J. J. Vandeveld, *Die schriftstellerischen Werke von Nicolas Lemery*. Beiträge zur Bibliographie der Werke LEMERYs. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 153 bis 166. Juni.) RICHTER.

Michele Cantone, *Elastische Molekularkräfte und daraus resultierende Schwingungen*. Geht man von der Elastizität kontinuierlich verbreiteter MM. zu atomistischer Behandlung der gleichen Erscheinungen über, so tritt in den Formeln nunmehr das Quadrat der Kante des Elementarwürfels auf. Vf. stellt so atomistische Formeln auf für den elementaren linearen Modul eines homogenen isotropen Körpers, der einem gleichmäßigen Druck unterworfen wird, sowie für die Elementarmoduln der Scherung und der Traktion. Die Ableitungen werden in Beziehung zu den Theorien von EINSTEIN über die Berechnung molekularer Schwingungszahlen aus elastischen Eigenschaften, sowie zu der DEBYESchen Theorie der spezifischen Wärmen gesetzt, bei der eine kürzeste Grenzwellenlänge, bezw. eine maximale Grenzschwingungszahl auftritt. Vf. vertritt den Standpunkt, daß physikalisch aus dem molekularen Aufbau nicht die Schwingungszahl, sondern die Wellenlänge verständlich sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 249—57. 29/9. 1920.) BYK.

Robert Salvadori, *Atome und Atomkerne*. Vortrag über Radioaktivität und Aufbau des Systems der Elemente auf Grund der Ordnungszahlen und der Isotopentheorie. Der Aufbau der Kerne aus He- und H-Kernen wird erörtert. Die zweite Mitteilung korrigiert einige Druckfehler. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 13—19. Januar. 103. März.) BYK.

E. Perucca, *Das Gesetz der konstanten Proportionen und die Krystallstruktur nach W. H. Bragg und W. L. Bragg*. Vf. bekämpft die Anschauung, nach der das einfachste Krystallindividuum aus einer vollständigen Elementarzelle bestehe. (Gazz. chim. ital. 51. I. 255. Mai.) BYK.

S. C. Bradford, *Über Langmuirs Theorie der Atome*. Kurze Notiz über eine Möglichkeit, die LANGMUIR'sche Atomtheorie mit der BOHR'schen in Einklang zu bringen: Die räumlich angeordneten Elektronen eines Atoms führen gruppenweise Rotationsbewegungen auf ebener Kreisbahn aus; beim Sauerstoffatom z. B. befinden sich die acht Elektronen an den Ecken eines Würfels, je vier Elektronen rotieren in einer Würfebene derart, daß die beiden Bahnebenen zueinander parallel sind. (Nature 105. 41.) GLOCKNER.*

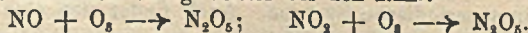
J. M. Burgers, *Das Atommodell von Rutherford-Bohr*. Die Übereinstimmung der klassischen und die quantenmäßig berechneten Frequenzen der emittierten Strahlung im Grenzfall großer Quantenzahlen beweist Vf. (unabhängig von BOHR) für beliebige bedingt periodische Systeme. Auch findet sich eine Andeutung, die Best. der Polarisation der emittierten Welle mit dem ausgestrahlten Impulsmoment in Zusammenhang zu bringen. Ferner wird die DELAUNAY'sche Methode, die Bewegungsgleichungen eines mechanischen Systems bei Vorhandensein von Störungskräften durch sukzessive Ausführung von Berührungstransformationen mit fortschreitender Näherung zu integrieren, zur Festlegung der Quantenzustände solcher Systeme nutzbar gemacht, indem diese Methode zugleich gestattet, die Bewegung näherungsweise durch Winkelvariable zu beschreiben. So gelingt es z. B. dem Vf., den Einfluß der mit dem Quadrat der magnetischen Feldstärke proportionalen

Glieder auf den Zeemaneffekt exakt zu bestimmen. Die Bewegung des Elektrons im H-Atom wird unter Mitberücksichtigung der infolge der Mitbewegung des Kernes auftretenden Magnetkraft und der relativistischen Massenveränderlichkeit des Kernes berechnet. Endlich sei noch die Bemerkung des Vf. besonders hervorgehoben, daß die Ellipsen des *L*-Niveaus, so wie sie früher von SOMMERFELD in die Theorie der Röntgenspektren eingeführt wurden, die Bahnen des *K*-Ringes überschneiden und sich deshalb nicht ungestört ausbilden können. (Arch. du Musée Teyler [3] 4. XXI—XXXV. u. 1—265; Ausführl. Referat vgl. Physikal. Ber. 2. 488—89. Referent PAULY jr.) PFLÜCKE.

M. Padoa, *Beitrag zum kinetisch-chemischen Studium der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vf. untersucht die durch Jod katalytisch beeinflusste Reaktionsgeschwindigkeit von Cl_2 und H_2 im Licht, wobei er an den BUNSEN-ROSCOE'schen App. einen Hahn anfügt, durch den er das Jod in wss. KJ-Lsg. zulassen kann, ohne den Vers. zu unterbrechen. Die Rk.-Geschwindigkeiten wurden von 10 zu 10^6 für weißes, grünes, blaues, violettes Licht bestimmt. Lichtquelle war eine Metallfadenlampe. Die Entfernung zwischen Zers.-Zelle und Lampe wurde für die einzelnen Farben und Temp. so variiert, daß man bequem meßbare Rk.-Geschwindigkeiten erhielt. Bei den Verss. wurde Vf. von Anita Stroppa unterstützt. Bei Übergang von Violett zu Blau und weiter zu Grün nehmen die Temp.-Koeffizienten der Rk.-Geschwindigkeit zu, während man für weißes Licht einen Mittelwert erhält. Während zwischen 0 und 40° für grünes und weißes Licht die Rk.-Geschwindigkeit kontinuierlich zunimmt, tritt für violettes und blaues Licht zwischen 20 und 40° eine Verminderung des Koeffizienten ein, wobei die Rk.-Geschwindigkeit etwa bei 20° ein Maximum besitzt. Zur Erklärung dieses Maximums geht Vf. auf die verschiedenen Theorien der thermischen und photochemischen Rk.-Geschwindigkeit ein, ohne indes zu einem endgültigen Resultate zu kommen. (Gazz. chim. ital. 51. I. 193—200. April. 1921. [November 1920] Bologna, Univ. Inst. f. allg. Ch.) BYK.

F. W. Aston, *Isotope und Atomgewichte*. Darst. der Methode und der Ergebnisse der Kanalstrahlenmassenspektroskopie (Isotopie gewöhnliche Elemente, sowie PROUTSche Hypothese). (Nature 105. 617—19.) SWINNE.*

A. Pinkus und M. de Schulthess, *Über die Ionisation der Gase während chemischer Reaktionen*. Die früheren Messungen (vgl. Helv. chim. Acta 1. 141; C. 1919. I. 898) wurden wiederholt und vollauf bestätigt. Die Einwendungen von TRAUTZ und HENGLEIN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 37; C. 1920. III. 271) sind unbegründet. Die bei der Rk. $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ auftretende Ionisation wird durch einen Überschuß von Cl_2 begünstigt. Im Verein mit der Tatsache, daß die Intensität der Ionisation viel rascher abfällt, als der Bildungsgeschwindigkeit des NOCl entspricht, deutet dies auf eine rascher verlaufende Zwischenrk. hin, welche mehr Cl_2 verbraucht. Da die Rk. $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ bei gewöhnlicher Temp. langsam verläuft, konnte keine sehr deutliche Ionisation beobachtet werden. Bei Zusatz von Cl_2 als Katalysator wurden in 81% aller Fälle positive Resultate erhalten; die Intensität des Effekts wächst rasch mit der Menge des Cl_2 . Eine äußerst intensive Ionisation erfolgt ferner bei den Rkk.:



Hierbei ist bemerkenswert, daß eine Flammerscheinung die Rkk. auch bei Verss. begleitete, bei welchen keinerlei Ionisation konstatiert werden konnte, so daß eine Zurückführung der Ionisation auf Vorgänge rein physikalischer Natur nicht zulässig erscheint. Durch diese Verss. ist bewiesen, daß chemische Rkk. eine intensive bipolare Ionisation bewirken können, und daß die Ionisation mit der Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. (Helv. chim. Acta 4. 288—95. 2/5. [5/3.] Genf, Univ.) RI.

O. M. Corbino, *Die Elektronentheorie der Leitfähigkeit der Metalle, im magnetischen Feld*. LA ROSA (Nuovo Cimento 17. 26. [1919]) hat versucht, aus der Elek-

tronentheorie unter Annahme nur einer Art, negativer, Elektronen und unter Vernachlässigung positiver Träger den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Leitfähigkeit von Bi herzuleiten. Er kommt zu einer Verminderung der Leitfähigkeit infolge der Verminderung der Zahl der Elektronen per cem und zu einer Vermehrung infolge der Vergrößerung der freien Weglängen, wobei der erstere Effekt überwiegen soll. LA ROSA wollte seine Auffassung durch einen sehr indirekten experimentellen Nachweis stützen. Doch hält sie nach dem Vf. einer direkten Prüfung am Vers. nicht stand. Auch die Änderungen des Koeffizienten des Hall-Phänomens sind mit der Annahme einer einzigen Art von Trägern nicht vereinbar. Man ist daher gezwungen, vorläufig für die Lehre von der metallischen Leitfähigkeit neben den negativen Elektronen auch positive anzunehmen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 282—85. 7/11. [4/6.] 1920. Rom, Physikal. Univ.-Inst.) BYK.

O. M. Corbino, *Das thermische Analogon des Oersted-Ampèreschen Effekts und die Elektronentheorie der Metalle. I.* Das thermische Analogon des genannten Effektes bestünde darin, daß in einer von einem radialen Wärmestrom durchflossenen Scheibe, die sich in einem zu ihr senkrechten Magnetfeld befindet, Tendenz zur Rotation bestehen sollte. Vf. behandelt diesen Effekt theoretisch vom Standpunkt der Elektronentheorie und will in einer folgenden Mitteilung eine experimentelle Behandlung geben. Dem Effekt gegenüber nehmen die verschiedenen Modifikationen der Elektronentheorie die folgende Stellung ein. Die monistische Theorie von LORENTZ erklärt nicht die tatsächlich in der Scheibe auftretenden Kreisströme. Jede andere Theorie, die wie die von LORENTZ mit nur einer Art negativer Elektronen operiert, muß, wenn sie diese Kreisströme erklären soll, zum thermischen Analogon des OERSTED AMPÈRESCHEN Effektes führen. Die dualistische Theorie führt zwar zu den Kreisströmen, nicht aber zu dem gewünschten Analogon. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 335—39. 5/12. 1920) BYK.

Georg Gehlhoff, *Über die Beziehung zwischen Lösungswärme und Schmelzwärme organischer Substanzen.* Die Lösungswärme von 18 organischen Verb. in verschiedenen Lösungsmitteln [Bzl., Ä., A., CS₂, (CH₃)₂CO, Amylacetat, NH₂C₆H₅, Chlf., Petroleum und in einigen Fällen auch W.] wurde calorimetrisch in cal/g gemessen (die entstehenden Lsgg. waren 1—3% ig.) u. mit den Schmelzwärmen dieser Stoffe verglichen. Dabei ergab sich, daß man zwei typische Fälle unterscheiden kann: entweder ist die Lösungswärme in allen Lösungsmitteln gleich groß und stimmt dann mit der Schmelzwärme überein, oder sie ändert sich bei demselben Stoff von Lösungsmittel zu Lösungsmittel und ist auch von der Schmelzwärme verschieden. Zu der ersten Klasse gehören die untersuchten KW-stoffe (Naphthalin, Diphenyl, Paraffin), die aromatischen Amine, Urethan, Azobenzol); die zu der zweiten Klasse gehörenden Verb. (Phenol, Menthol, Thymol, Pyrogallol, Resorcin, Citronensäure, Chloralhydrat) enthalten sämtlich die OH-Gruppe; NO₂ haltige Verb. (Nitronaphthalin, -phenol, m-Dinitrobenzol) bilden den Übergang. Vf. bestimmte endlich die Lösungswärme der Halogenide des NH₄, K und Na und diskutiert die erhaltenen Zahlen im Sinne des Aufbaues dieser Salze aus Ionengittern. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 252—59. 27/6. [Febr.] Berlin-Friedenau.) BÖTTGER.

Edgar Buckingham und Junius David Edwards, *Das Ausströmen von Gasen durch enge Öffnungen.* Vff. vergleichen die Ausströmungszeiten von Gasen (H₂, CO₂, CH₄, Ar) durch enge Öffnungen bei verschiedenen Anfangsdrücken mit den Ausströmungszeiten gleicher Volumina Luft bei den gleichen Anfangsdrücken. Die Ergebnisse werden in Formeln festgelegt. (Scient. Papers Bur. of Stand. 15 573—615. 1920; Ausführl. Referat Physikal. Ber. 2. 371—72. Ref. VALENTINER.) PFL.

B. Anorganische Chemie.

E. Moles und F. Gonzalez, *Neubestimmung der Dichte des Sauerstoffs.* Zur

Darst. des O_2 dienten $KMnO_4$ (das Gas enthält O_2 und CO_2), $KClO_3$ (das Gas ist sehr rein, namentlich frei von Cl_2), HgO (das Gas ist ebenfalls sehr rein), Ag_2O (das Gas enthält CO_2), Elektrolyse von $Ba(OH)_2$ (das Gas enthält Spuren von H_2). Die Verunreinigungen wurden entfernt, worauf die Masse des einen Ballon von bekanntem Inhalt erfüllenden O_2 von bestimmtem Druck und bestimmter Temp. gemessen wurde. Der Inhalt des Ballons schwankte zwischen 220 und 793 ccm. In 16 Messungsreihen wurden insgesamt 45 Bestst. ausgeführt. Als Mittelwert wurde für die Masse von 1 l O_2 von 0° und 76 cm Druck 1,42890 g gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 355—58. 8/8.*)

BÖTTGER.

S. L. Brown, *Wärmedurchlässigkeit von Eis, Wasser und Dampf*. Vf. konzentrierte die Strahlung eines röhrenförmigen elektrischen Ofens durch einen konkaven Metallspiegel auf ein empfindliches Widerstandselement, das mehrere englische Fuß vom Ofen entfernt war, u. bestimmte aus der Änderung des elektrischen Widerstandes des Elementes, welcher Teil der Strahlung durch eine zwischen Ofen und Spiegel eingeschobene Platte Eis oder einen Strom Wasser oder Dampf absorbiert wurde. Der Charakter der schwarzen Strahlung wird bei dieser Messung offenbar nicht gestört, da die Strahlung unmittelbar auf den Körper auftritt, dessen Durchlässigkeit gemessen werden soll. Um partielle Kondensation des zu durchstrahlenden Dampfes auszuschließen, wurde der Dampf durch ein Eisenrohr von höherer Temp. geleitet und die Strahlung durch seitliche Löcher des Rohres ein- und ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben (Physical Review [2] 17. 375—76; Ausführl. Referat vgl. Physikal. Ber. 2. 695. Referent JAKOB.)

PFLÜCKE.

E. Cardoso, *Über die Dampfspannungen des Schwefelwasserstoffs*. H_2S ist für Dampfdruckbestst. nur schwierig rein genug herzustellen. Zur Darst. des H_2S wurde von Magnesium- oder Calciumsulfhydrat ausgegangen, das aus unreinem H_2S und einer Suspension von Mg- oder Ca-Hydrat oder Carbonat bereitet war. H_2S wird von der Suspension unter Grünfärbung absorbiert. Bei Dest. des kondensierten H_2S bleiben Öltropfen zurück, deren chemische Natur zwar diskutiert, aber nicht vollständig klargestellt wird. Für die chemischen Daten des gereinigten H_2S findet Vf. diesmal den kritischen Druck zu $88,90 \pm 0,10$ Atmosphären, die Temp. zu $100,40 \pm 10,10^\circ$. Die beobachteten Dampfdrucke, die auf bestimmte Temp. durch die bekannten Kpp. einer Anzahl von Fl. zurückgeführt wurden, werden durch eine empirische Formel der Gestalt: $p = a e^{bt + ct^2}$ dargestellt. (Gazz. chim. ital. 51. I. 153—64. März 1921. [Dezember 1920.] Neapel, Pharmazent.-chemisches Inst. der Univ.)

BYK.

A. Gutbier und R. Emslander, *Zur Kenntnis des kolloiden Selens*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 466; C. 1914. I. 1055.) Echte, molardisperse Se-Lsgg. werden erhalten, wenn man konz. Hydrazinhydrat auf SeO_2 oder einfacher auf graues, kristallisiertes Se einwirken läßt und das Reaktionsprod. in W. gießt. Die verd. Lsgg. sind wochenlang haltbar, vertragen kurzes Kochen und lassen sich durch Dialyse von Hydrazin bis auf Spuren befreien. $BaSO_4$ scheidet die disperse Phase vollständig aus. Die Beständigkeit nimmt mit steigender Verdünnung zu. Die Farbe ist rot, gelb oder zinnoberrot, bisweilen auch blaurot. Versetzt man eine stark verd. gelbe Lsg. mit koagulationsbefördernden Stoffen, so schlägt die Farbe in Korallenrot um. Blaustichigwerden zeigt beginnende Koagulation an. 2-n. Elektrolytlsgg. wirkten auf dialysiertes Se-Lsgg. folgendermaßen: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_3 u. $CH_3 \cdot CO_2H$ bewirken Umschlagen der Farbe von Gelb nach Rosa, NH_3 ist wirkungslos, $NaOH$ hellt etwas auf, $Ba(OH)_2$ flockt fast vollständig aus, $BaCl_2$, $CaCl_2$ u. Alaun wirken kräftig, $NaCl$ u. KCl schwächer koagulierend, Na_2CO_3 u. K_2CO_3 sind ohne Einfluß. In der Kältemischung gefror das verwendete Präparat

zu einem homogenen, bläulichen Eis, das unter vollständiger Koagulation auftaute. Für die Stabilität der Systeme bei niedriger Temp. ist ein gewisses Elektrolyt-optimum ausschlaggebend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1974—78. 17/9. [22/6.] Stuttgart, Techn. Hochsch.)
RICHTER.

Walter F. Colby, *Feinstruktur der Banden der Halogenwasserstoffsäuren nahe dem Ultrarot*. (Vgl. RANDALL u. IMES, Physical Review [2] 15. 152; C. 1921. I. 603.) Nach den Messungen von IMES an den Feinstrukturbanden von HF, HCl u. HBr im kurzwelligem Ultrarot lassen sich die mit der Rotationsfrequenz der Moleküle veränderlichen Werte der intraatomistischen Schwingungsfrequenz ν_0 darstellen als einfache Funktion der Rotationsquantenzahl n . Vf. prüft, wieweit es möglich ist, die aus einem einfachen Molekularmodell abgeleiteten Werte für ν_0 und für das Trägheitsmoment mit den aus den IMESSchen Messungen abgeleiteten in Übereinstimmung zu bringen, wenn den BOHRschen Gleichgewichtsbedingungen für das Molekül ein die Rotation berücksichtigendes Glied hinzugefügt wird. Die theoretisch gefundenen Werte sind für ν_0 größer, für die Moleküldimensionen kleiner, als die aus den IMESSchen Messungen gefolgerten, und zwar betragen die Abweichungen 18—59%. Die Größe der Abweichungen zeigt ein Ansteigen mit der Atomnummer des Halogens, was als Hinweis auf einen Abschirmeffekt durch die inneren Elektronen des Halogenatoms gedeutet wird. Die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment genügt als Beitrag zur Unterstützung der Rotationshypothese, legt aber die Notwendigkeit nahe, eine Theorie zu entwickeln, der weniger einfache Annahmen zugrunde liegen. (Astrophys. Journ. 51. 230—35; Physical Review [2] 15. 140—41; Physikal. Ber. 2. 469. Ref. REINKOBER.) PFLÜCKE.

E. Moles und F. Batuecas, *Numerische Revision der die Dichte des Methylfluorids betreffenden Daten. Atomgewicht des Fluors*. (Journ. de Chim. physique 18. 353—58. 31/12. [Sept.] 1920. — C. 1921. III. 766.)
BÖTTGER.

A. Bachem, *Magneto-optische Untersuchungen an der Stickstoffbande 3883*. Vf. untersucht mit der Gitteraufstellung des Bonner Instituts (Rowlandkonkavgitter) und WEISSschem Elektromagnet die Stickstoffbande 3883 aufs neue. Der FORTRATSche Empfindlichkeitsausdruck für ϵ (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 334; C. 1914. I. 1146) wird zu
$$E = \frac{n \cdot dn}{H^2 (1 - dn/n)}$$
 umgeformt und dadurch die Empfindlichkeit von der Feldstärke wesentlich unabhängig gemacht. Nach dieser Formel würden die Komponenten erst für $H = \infty$ zusammenfließen. Der FORTRATSche Befund einer Vereinfachung und Regulierung der Bandenstruktur durch das Magnetfeld wird auch für die Stickstoffbande 3883 nachgewiesen und insbesondere dabei die HEURLINGERSche Zählweise (Dissertation) vom Minimum der Intensität als Nullpunkt ab als berechtigt bestätigt. Die Zählung der Linien beginnt hierbei nicht vom Bandenkopf, sondern geht von der Stelle des Minimums der Intensität aus. (Ztschr. f. Physik 3. 372—88; ausführl. Referat vgl. Physik. Ber. 2. 350—51. Referent BAERWALD.)
PFLÜCKE.

J. Bergengren, *Über die Röntgenabsorption des Phosphors*. (Ztschr. f. Physik 3. 247—49; Physikal. Ber. 2. 773. Ref. G. HERTZ. — C. 1921. I. 834.) PFLÜCKE.

Fr. Bürki und Fr. Schaaf, *Reaktionskinetische Studien über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd*. Es wurde die Zers. von 2,76%ig. H_2O_2 in Ggw. von Basen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit steigender Alkalikonz., aber langsamer als diese. Sie ist abhängig von der Natur der Base [$NaOH$, KOH , NH_4OH , $Ba(OH)_2$], wobei noch zu untersuchen bleibt, ob nur der Dissoziationsgrad von Belang ist. Mit zunehmender Temp. wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr rasch. 90%ig. A., 1%ig. Gelatinelsg. u. 10%ig. Harnstofflsg. wirken stabilisierend. Die Rk. zwischen H_2O_2 und Formaldehyd verläuft am langsamsten in schwach

saurer Lsg., durch geringe Alkalinität oder Zusatz eines Chlorids wird der Zerfall von H_2O_2 und somit die Oxydation des CH_3O bedeutend beschleunigt. Die Zers. des H_2O_2 in alkal. Lsg. ist eine Rk. erster Ordnung. (Helv. chim. Acta 4. 418—25. 2/5. [1/4.] Basel, Univ.) RICHTER.

A. Campetti, *Elektronenerregungspotential in Kalium- und Natrium-Dampfgemischen*. Bei niederen Temp. überwiegt in den Gemischen das Resonanzpotential des K, bei höheren das des Na. Immerhin scheint gegenüber den reinen Metallen eine Erhöhung des Resonanzpotentials einzutreten. Bei den noch nicht genauer untersuchten Ionisationspotentialen dürften durch die Mischung eingreifendere Veränderungen vorkommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 385—88. 19/12. 1920. Turin, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Heike, *Neuer Anzeiger von Hochfrequenzschwingungen*. Vf. versucht, den Pyrit als Detektor in der Funkentelegraphie durch andere Stoffe zu ersetzen. Untersucht wurden Sulfide und Arsenide mit dem Resultat, daß bei einer Schmelze von $ZnAs_2$ ein kleiner Anflug entstand, der hohe Empfindlichkeit hatte. Weiter wurde nach Zusätzen gesucht, die auch dem Regulus hohe Empfindlichkeit verleihen. Als solcher wurde $ZnSb$ gefunden, der zwischen 4 und 10% eine gute Empfindlichkeit des Wellenanzeigers ergibt. Die Mischungen wurden 12 Stdn. auf 400° erhitzt, dadurch steigt die Lautempfindlichkeit, aber auch die unerwünschte Druckempfindlichkeit. Besseren Erfolg brachte Zusatz von metallischem Ag in Höhe von $\frac{1}{2}$ —10%. Die Zusätze wirken scheinbar in demselben Sinne wie günstige Umstände bei der Erstarrung. Sie erhöhen wohl die Krystallisationsgeschwindigkeit oder beeinflussen die Kernbildung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 255—63. 5/9. [24/6.] Freiberg [Sa.], Metallogr. Inst. d. Bergakademie.) ZAPPNER.

W. Heike, *Das Erstarrungsbild der Zink-Arsenlegierungen*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 255; vorst. Ref.) Die Legierungen wurden in einem besonders geformten Schmelzgefäß aus Porzellan, das ausgepumpt und zugeschmolzen wird, hergestellt. Die Schmelzpunktskurve zeigt zwei Maxima bei 1015° entsprechend Zn_3As_2 und bei 771° entsprechend $ZnAs_2$. Zn_3As_2 erleidet bei 671° eine Umwandlung, es liefert keine festen Lsg., auch sind größere Mengen von Zn in As nicht l. As ist in $ZnAs$ ll. Zwei Eutektika liegen bei 62 und 81,5% As. Die beiden Verb. zeigen erhebliche Thermokraft gegen Zn. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 264—68. 5/9. [24/6.] Freiberg [Sa.], Metallogr. Inst. der Bergakademie.) ZAPPNER.

Richard Lorenz, W. Fraenkel und M. Wormser, *Elektrochemische Untersuchungen an Gold-Kupfermischkrystallen*. Es werden an Au-Cu-Elektroden Polarisationsentladungs- und Zersetzungsspannungskurven aufgenommen, um einen Zusammenhang zwischen beiden festzustellen. Die Polarisationsentladung des Cu in $\frac{1}{10}$ n. NaOH gibt eine Kurve mit Haltepunkten, die den auftretenden Oxyden entsprechen. Gold gibt eine allmählich abklingende Kurve. Au-Cu-Anoden zeigen bei einem Au-Gehalt von 0,1 Atom einen Kurvenverlauf ähnlich dem Cu, darüber hinaus entsprechen sie der Au-Kurve. Der Ermittlung der Zersetzungsspannungskurven gehen einige Vorvers. voraus. Es wird nachgewiesen, daß sich der Widerstand der benutzten Zellen während des Ladens nicht wesentlich ändert. Der angewandte Elektrolyt, $\frac{1}{10}$ n. NaOH, ist ungeeignet, da er starke Gasbeladung der Goldanode hervorruft. Es wurde ein Zusatz von NH_4OH oder nur Cu SO_4 -Lsg. benutzt. In ammoniakalischer NaOH zeigt sich wieder ein Unterschied des Kurvenbildes zwischen 0,1 und 0,2 Atom Au. Die Zersetzungsspannung der $CuSO_4$ -Lsg. wächst unter 0,25 Au fast linear mit dem Au-Gehalt, von 0,35 Atom Au an unterscheidet sie sich nicht mehr von der des Au. Der gesuchte Zusammenhang ist der, daß sich von 0,2 Au an aufwärts bei der Polarisationsentladung nur ein Haltepunkt und bei der Zersetzungsspannung nur ein Knickpunkt zeigt. Bei 0,1 Au

zeigen sich wie bei reinem Cu je 2 solche Punkte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 231—53. 5/9. [12/3.] Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem. d. Univ.) ZAPP.

D. Organische Chemie.

Gösta Åkerlöf, *Die Neutralsalzwirkung bei höheren Salzkonzentrationen auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats und auf die Wasserstoffionenaktivität des Katalysators*. Um die Ursache der Neutralsalzwirkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterverseifung zu finden, wurden die Geschwindigkeitsmessungen bei bekannter Titeracidität mit Messungen der Wasserstoffionenaktivität verbunden. Für die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und der Aktivität wurde die

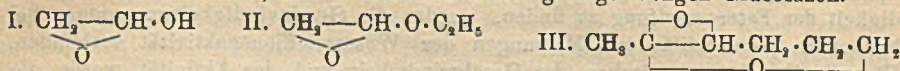
Formel $K = C_{\alpha} \cdot f(n) \sqrt[n]{\alpha}$ gefunden, in der K die Reaktionsgeschwindigkeit, n die Titeracidität, α die H-Ionenaktivität und C_{α} eine Konstante bezeichnet, deren Mittelwert $0,743 \cdot 10^{-3}$ ist. Die Formel gilt für alle Konz. des Katalysators unabhängig von der Natur und Konz. des anwesenden Salzes, soweit dies bis jetzt untersucht worden ist und sich untersuchen läßt. Die Formel gilt nicht nur für die Esterverseifung, sondern wahrscheinlich auch für die Rohrzuckerinversion und andere nahe verwandte Rkk. Damit ist erwiesen, daß die Theorie der katalytischen Aktivität der nicht dissoziierten Molekeln nicht richtig ist. Die Molekeln der Salze haben keine eigene Aktivität, sie sind vielmehr nur die Ursache der Aktivitätsänderung des Katalysators. In welcher Weise die Neutralsalze diese Änderung herbeiführen, ist nicht sicher bekannt; die wahrscheinlichste Hypothese ist indes die, daß die Wasserhüllen der H-Ionen durch den Zusatz der Neutralsalze verändert werden. Die Konz. der H-Ionen hält sich konstant, während ihre Aktivität geändert wird. Nach dieser Auffassung sind die Hydratationszahlen keine bestimmten Zahlen, sondern die Ionen beherrschen alle in der Lsg. befindlichen H₂O-Molekeln. Die verschiedene Kraft, mit welcher verschiedene Ionen die H₂O-Molekeln an sich ziehen, bedingt die Verschiedenheit der Neutralsalzwirkg. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 260—92. 27/7. [März]. Stockholm, Nobelinst.) BÖTTGER.

C. N. Myers, *Über die Darstellung von Metallsalzen der Thioglykolsäure*. Thioglykolsäure (Mercaptoessigsäure), HS·CH₂·COOH, liefert drei Reihen von Salzen: MS·CH₂·COOH, HS·CH₂·COOM u. MS·CH₂·COOM. Die Schwermetallsalze der 2. und 3. Reihe sind in W. und Alkalien unl., die der ersten lösen sich in Alkalien unter Austausch des H-Atoms der Carboxylgruppe: MS·CH₂·COONa. Verbb. dieser Art sind von therapeutischem Interesse, weil sie die Möglichkeit geben, Schwermetalle in einer Eiweiß nicht koagulierenden Form in den Körper zu bringen. Ausführliche Beschreibung der Darst. derartiger Salze von Sb, As, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Pt, Rb, Ag, Te, Tl, Sn, Ti, W, U, V u. Zn. (Journ. of Laborat. and clin. med. 6. 359—73. Washington, Hyg. Lab.)

WIELAND.**

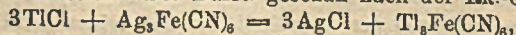
Max Bergmann und **Artur Miekeley**, *Äthylglykosid als Typ der 1,2-Glucoside*. Durch Einw. von Benzopersäure auf Vinyläthyläther entsteht eine kristallisierte Verb. C₄H₈O₂ (II.), die durch verd. Säuren in Glykolaldehyd u. A. gespalten wird und demnach von der cyclischen Form des Glykolaldehyds (I.) abzuleiten ist. Sie steht zum Glykolaldehyd im gleichen Verhältnis wie die Alkylglucoside zum Traubenzucker, weshalb *Glykolaldehyd* als „*Glykose*“ u. die Verb. II., das Prototyp der 1,2-Glucoside, als Äthylglykosid bezeichnet werden kann. Äthylglykosid ist in Phenol bei 30—40° dimolekular, bei der Dampfdichtebest. nach HOFMANN unter stark vermindertem Druck bei 160°, wobei keinerlei Zers. eintritt, monomolekular. Zum Unterschied von den gewöhnlichen Glucosiden wird es schon durch 0,001-n. HCl bei 100° ziemlich rasch bis zu einem gewissen Betrage gespalten; die Hydrolyse mit 0,01-n. Säure ist schon in 1/2 Stde. fast vollständig, mithin etwa

ebenso rasch wie bei γ -Methylglucosid (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1888; C. 1914 II. 833) und beim γ -Methylrhamnosidmonoacetat (E. FISCHER, BERGMANN und RABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2381; C. 1921. I. 657). Infolge der Empfindlichkeit des Äthylglykosids gegen Essigsäure erhält man bei der Osazonprobe nicht unerhebliche Mengen Glyoxalosazon, namentlich, wenn man in essigsaurer Lsg. arbeitet. Ähnlich verhalten sich γ -Methylrhamnosid und anscheinend alle nichtfuroidn Glucoside; auch Rohrzucker liefert geringe Mengen Glucosazon.



Versuche. *Äthylglykosid*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$. Durch Versetzen von Vinyläthyläther mit etwas weniger als 1 Mol. Benzopersäure in Ä. unterhalb 0° , wiederholtes Fraktionieren im Vakuum und Enttnerung von Benzoesäure und -ester durch Behandlung mit wss.-alkoh. KOH. Große Krystallblätter, sintert bei 58° , F. $59\text{--}60^\circ$. Kp_{12} 90° ; Kp_{51} 122° ; unter gewöhnlichem Druck nur in kleinen Mengen destillierbar. An der unterkühlten Schmelze wurden beobachtet: $\text{D}_{20}^{21.5}$ 1,0436; D_{20}^{24} 1,0428; $n_D^{20} = 1,4293$ und $1,4292$. Ll., außer in k. W. u. PAc. Gegen sd. W. praktisch beständig. FEHLINGSche Lsg. wird auch bei längerem Erwärmen kaum reduziert, ammoniakalische Ag-Lsg. in der Wärme deutlich. Fuchsinchweflige Säure wird stark gerötet, wenn freie SO_2 vermieden wird. Äthylglykosid wird durch 2-stdg. Erwärmen mit n. Alkali auf 100° kaum verändert. Spaltung mit Bierhefe oder Emulsin gelang nicht. Mit 1%ig., alkoh. HCl bei 100° entsteht *Glykolaldehydacetat*, Kp_{12} $63\text{--}64^\circ$, $n_D^{10.5} = 1,4070$. Die Menge des mit essigsauerm Phenylhydrazin erhaltlichen Osazons hängt wie beim Äthylglykosid auch bei *Inulin* und *Rohrzucker* von Menge und Konz. der Essigsäure ab. — *γ -Methylrhamnosidmonoacetat* gibt schon mit salzsaurem Phenylhydrazin und Na-Acetat ebensoviel Osazon wie freie Rhamnose. — *α -Methylglucosid* und *Salicin* lieferten in keinem Falle ein Osazon. Bei Polysacchariden, die aus verschiedenen, nicht epimeren Zuckerkomponenten aufgebaut und von ähnlicher Empfindlichkeit wie Rohrzucker sind, kann man daher die Komponenten schon durch die Osazonprobe bestimmen. So wurden mit *Raffinose* Glucosazon u. Melibiosazon (Zersetzungspunkt 177°) erhalten. — Anhangsweise wird ein der Fructose sehr ähnliches Anhydrid einer Ketose (III.) beschrieben. Farblose Fl., Kp_{12} 60° . Reduziert FEHLINGSche Lsg. leicht. — Zur Bezeichnung der Haftstellen der glucosidischen O-Brücke in *Glucosiden* bekannter Struktur schlagen die Vf. vor, den Namen des Glucosids die Ziffern der beiden C-Atome (Aldehyd-C = 1) in gebrochenen Klammern nachzusetzen, z. B. Methylglucosid $\langle 1,4 \rangle$, Äthylglykosid $\langle 1,2 \rangle$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2150–57. 17/9. [13/6.] Berlin-Dablem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) RICHTER.

V. Cuttica und G. Canneri, *Über Thalliumferricyanid*. Die in der Literatur beschriebenen Doppelsalze von Thalloferrocyanid u. Kaliumferrocyanid sind wahrscheinlich isomorphe Gemische. Eine konz. Thallosalzlg. gibt mit Kaliumferrocyanid, das zur vollständigen Umsetzung nicht ausreicht, ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver von der Formel $\text{Ti}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Beim Erwärmen auf 100° nimmt es eine grüne Farbe an, die auch bei gewöhnlicher Temp. fortbesteht. Beim Ansäuern wird die Lsg. des gelben Salzes blaugrün. Vf. vermutet die Existenz zweier Isomeren als Grund für die Farbänderungen. In Ggw. von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist das Thallo-salz merklich löslicher. Zur Darst. des Thalloferricyanids mußte von einer doppelten Umsetzung ausgegangen werden, bei der ein fast unl. Salz eines mit dem Ti nicht isomorphen Metalls entsteht. Die Darst. geschah nach der Rk.-Gleichung:



wobei in einer TiCl-Lsg. ein geringer Überschuß von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ suspendiert wurde. Man kann auch von dem Doppelsalz des Pb-Ferricyanids und Pb-Nitrats

ausgehen und diese mit Thallosulfat umsetzen. Thalloferricyanid ist ll. wie das Ferricyanid des Pb. Die Lsg. von $Tl_2Fe(CN)_6$ zers. sich durch Mineralsäuren unter Entw. von HCN. Dabei tritt wieder ein Farbenumschlag von Gelb in Grün ein. Bei 150° zers. sich das trockene Salz noch nicht. Auch bei dem Ferrisalz nehmen die Vff. Isomerie an. Das Ferrisalz läßt sich auch durch Oxydation des Ferricyanids mit H_2O_2 darstellen. Zur Best. des Tl haben Vff. sowohl eine gewichtsanalytische wie eine volumetrische Methode benutzt. An der letzteren haben sie einige Modifikationen angebracht. Die titrimetrische Best. des Tl beruht auf der Fällung des Metalls mit einer Alkalichromatlg. von bekanntem Gehalt und Rücktitrieren des Restes des Alkalichromats im Filtrat. Dabei muß die Löslichkeit des Thallochromats berücksichtigt werden, was die Vff. durch Lösen des Nd. in H_2SO_4 und Titration mit Hyposulfit erfüllen. (Gazz. chim. ital. 51. I. 169—74. März. [Februar] Florenz, Ist. di Studi Superiori.)

BYK.

E. Knoevenagel, *Zur Kenntnis der Ketonanile. I. Darstellung aliphatischer Ketonanile und alkalische Spaltung von Ketonanil-Jodalkylaten.* (Nach Verss. von OTTO JÄGER.) Mit Hilfe der katalytischen Wrkg. des J (vgl. Journ. f. prakt. Ch. 89. 1; C. 1914. I. 892) gelingt die Kondensation aromatischer Amine mit aliphatischen Ketonen zu den bisher fast unbekanntenen Ketonanilen. Sie bilden mit verd. Säuren Salze, die in der Wärme in Keton und Amin gespalten werden, beim Anilin leicht, bei den Bzl.-Homologen oft, selbst mit konz. HCl schwer; gegen Alkali sind sie recht beständig. Sie geben mehr oder weniger leicht Jodalkylate, die keine Salze normaler quaternärer Ammoniumbasen sind, da sie mit verd. Alkali schon in der Kälte gespalten werden; gegen h. Säuren sind sie beständig. Bei dbr alkal. Spaltung entstehen meist dickfl. Öle, vorläufig als „Alkylketonanile“ bezeichnet, da die Zus. auf die Einführung einer Alkylgruppe hinweist. Letztere geben mit Alkyljodiden nochmals Anlagerungsprodd., die mit Alkali nicht mehr spaltbar sind. AgO vermag erst in sd. W. Halogen gegen OH auszutauschen; beim Einengen erfolgt B. dicker, stark alkal. Öle, die bei der Dest. die Alkylketonanile zurückliefern. — *Acetonanil*, $C_6H_{11}N$, beim Erhitzen von je 1 Mol. Anilin u. Aceton mit 1,5 g J in der Bombe 20 Stdn. auf 180° oder 40 Stdn. unter Rückfluß; hellgelbes Öl, Kp_{12} 132° , F. $23,5^\circ$, färbt sich an der Luft grünlichblau, wie auch die Homologen. *Chlorhydrat*, F. $182-184^\circ$, *Jodmethylat*, $C_{10}H_{14}NJ$, Darst. in Lg., Bzl. oder Chlf., aus A., F. 148° . — *Methylacetonanil*, $C_{10}H_{13}N$, beim Erwärmen des Jodmethyls mit 15—20% NaOH. Öl, Kp_{12} 142° . *Chlorhydrat*, aus A., F. $166-167^\circ$. *Jodhydrat*, F. $139-141^\circ$. — *Methylacetonaniljodmethylat*, $C_{11}H_{16}NJ$, aus A., F. 158° (Gasentw.), wird von 15—20% NaOH nicht mehr gespalten. — *Aceton-p-tolil*, $C_{10}H_{12}N$, hellgelbes Öl, Kp_{11} 140° , F. 36° , durch konz. HCl kaum spaltbar. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{16}NJ$, aus A., F. 148° , steigt in 4 Wochen auf 158° . — *Methylaceton-p-tolil*, $C_{11}H_{15}N$, aus beiden Jodalkylaten hellgelbes Öl, Kp_{14} 155° . — *Chlorhydrat*, aus A., F. $164-165^\circ$. — *Jodhydrat*, F. $80-82^\circ$. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}NJ$, aus A., Nadeln, F. $157,5-158,5^\circ$, gegen w, verd. HCl u. NaOH beständig. — *Jodbenzylat*, aus A., F. 198° . Beim Kochen des Jodmethylats mit AgO u. W. 4 Stdn. entsteht alkal. Lsg., beim Eindampfen dickfl. Öl, geht bei der Dest. im Vakuum unter Entw. von CH_3OH in Methylaceton-p-tolil über. — Sehr verschieden ist die Anlagerungsgeschwindigkeit verschiedener Halogenalkyle an Aceton-p-tolil in Ggw. von 5% Lg.: mit *Äthyljodid* nach 14 Tagen aus A. Nadeln, F. $100-105^\circ$, mit *n. Propyljodid* nach 3 Wochen Prod. aus A., F. 116° ; mit *Benzylchlorid* nach 4 Wochen Prod. aus A., F. $211-212^\circ$, mit Benzyljodid *Jodbenzylat*, $C_{12}H_{20}NJ$, B. rasch; aus A., F. $140-142^\circ$. — *Benzylaceton-p-tolil*, $C_{17}H_{19}N$, aus letzterem mit NaOH, aus A., F. $104-105^\circ$. — *Aceton-o-tolil*, $C_{10}H_{12}N$, hellgelbes Öl, Kp_{14} $138,5-139,5^\circ$. — *Chlorhydrat*, F. $200-205^\circ$; *Jodmethylat*, F. 151° aus W. — *Aceton-m-tolil*, $C_{10}H_{12}N$, hellgelbes Öl, Kp_{12} $143,5-144,5^\circ$, F. 25° . — *Chlorhydrat*, F. $226-228^\circ$. — *Jod-*

methylat, F. 159°. — *Aceton-o-anisidil*, $C_{10}H_{12}OH$, hellgelbes Öl, Kp.₁₈ 150—152°. — *Jodmethylat*, F. 105—115°. — *Aceton-o-phenetidil*, $C_{11}H_{16}ON$, Kp.₁₈ 153°, F. 63°. — *Jodmethylat*, F. 120—130°, roh. — *Aceton-p-phenetidil*, Kp.₁₂ 169°, $C_{11}H_{15}ON$. — *Jodmethylat*, aus A., F. 179°. — *Methyläthylketonanil*, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₄ 152—153°. — *Jodmethylat*, aus A., F. 208—211°, gibt mit NaOH Öl, Kp.₁₄ 157—164°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1722—30. 17/9. [9/5.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) BEN.

Harvey C. Brill, *Ester von Aminbenzoesäuren*. Diese Ester wurden fast sämtlich durch Red. der entsprechenden Nitrobenzoesäureester mit Sn + HCl bei einer Temp. unter 35° dargestellt. — Die Nitrobenzoesäureester wurden aus Eg. umkrystallisiert. — *p-Nitrobenzoesäureallylester*. Fl. — *p-Nitrobenzoesäureisopropylester*. F. 95°. — *p-Nitrobenzoesäure-n-butylester*. F. 35°. — *m-Nitrobenzoesäure-n-butylester*. Fl. — *3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester*. F. 91°. — *3,5-Dinitrobenzoesäure-n-butylester*. F. 61°. — *2,4-Dinitrobenzoesäure-n-butylester*. F. 70°. — Als Lösungsmittel für die Aminoverbb. und ihre Chlorhydrate dienten A. u. Ä. — *p-Aminbenzoesäureallylester*. F. 52°. — *Chlorhydrat*. Tafeln, F. 180°. — *p-Aminbenzoesäureisopropylester*. F. 79°. — *Chlorhydrat*. Nadeln, F. 184°. — *p-Aminbenzoesäure-n-butylester*. F. 58°. *Chlorhydrat*. F. 198°. — *3,5-Diaminbenzoesäure-n-butylester*. F. unter 0°; Kp. 255°. *Chlorhydrat*. Nadeln, F. 253°. Diese 4 Ester besitzen hohes Anästhesierungsvermögen. — *m-Aminbenzoesäure-n-butylester*. F. unter 0°. Kp. 245°. *Chlorhydrat*. Tafeln, F. 128°. — *o-Aminbenzoesäure-n-butylester*. F. unter 0°; Kp. 182°. *Chlorhydrat*. Nadeln, F. 178°. — *3,5-Diaminbenzoesäureäthylester*. F. 84°. *Chlorhydrat*. Tafeln, F. 248°. — *2,4-Diaminbenzoesäure-n-butylester*. F. 90°. *Chlorhydrat*. Nadeln, die sich bei 270° schwarz färben. — Von diesen Estern hat der letzte nur geringe, die 3 anderen mittelstarke, anästhesierende Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1320—23. Juni [4/2.] Oxford, Ohio, Miami Univ.) SONN.

A. E. Osterberg und **E. C. Kendall**, *Der o-Diäthylaminocyclohexanolester der p-Aminbenzoesäure*. — *o-Diäthylaminocyclohexanol*. *o*-Chlorcyclohexanol wird mit dem Doppelten der theoretischen Menge Diäthylamin einige Stdn. auf 150° erhitzt. Man fügt Na_2CO_3 in wenig W. hinzu und dampft zur Trockne. Das mit absol. A. extrahierte Diäthylaminohexanol wird nach dem Verjagen des A. in HCl gel. Man entfernt unangegriffene Cl-Verb. durch Dest. mit Wasserdampf, macht alkal. und treibt die Base mit Wasserdampf über. Klares Öl, Kp.₇₈₀ 224°. — *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{21}ONCl$. F. 160°. — *p-Nitrobenzoesäure-o-diäthylaminocyclohexanolesterechlorhydrat*, $C_{17}H_{25}O_4N_2Cl$. Aus *p*-Nitrobenzoylchlorid in absol. Ä. und Diäthylaminohexanol. F. 175°. — *p-Aminbenzoesäure-o-diäthylaminocyclohexanolester*, $C_{17}H_{25}O_2N_2$. Durch Red. mit Sn + HCl bei 35°. Große Tafeln, F. 72° nach vorherigem Erweichen. — *Monochlorhydrat*, F. 163°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1370—71. Juni [28/3.] Rochester, Minn., Mayo Foundation Clinic.) SONN.

Erich Krause, *Bleiriaryl, eine Parallele zum Triphenylmethyl*. II. *Tricyclohexylblei*. (I. vgl. KRAUSE u. SCHMITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2165; C. 1920. I. 324.) Durch Einw. von $PbCl_2$ auf Cyclohexylmagnesiumbromid wurde citronengelbes Tricyclohexylblei erhalten, das in Bzl. mit gelber Farbe l. ist und sich an der Luft in festem Zustande nicht verändert, während die Lsgg. sich allmählich unter Ausscheidung eines weißen Oxyds entfärben. Ist in verd. Lsg. monomolekular, konz. Lsgg. enthalten größere Komplexe. Abweichend von anderen organischen Pb-Verbb. ist bei der Addition von Halogen keine starke Kühlung erforderlich. Mit Jod entsteht in Bzl. bei Zimmertemp. in quantitativer Ausbeute Tricyclohexylbleimonojodid, das zur Best. des Tricyclohexylbleies dienen kann. Weitere Einw. von Jod erfolgt erst in der Wärme unter B. von Dicyclohexylbleidijodid. Bestimmend für das Zustandekommen von Verbb. mit 3-wertigem Blei ist demnach nicht der aromatische Charakter, sondern das Molekularvolumen der verbundenen Gruppen. Damit stimmt überein, daß das farblose Tetracyclohexylblei erst durch

längeres Erhitzen von Tricyclohexylbleibromid mit einem großen Überschuß von Cyclohexylmagnesiumbromid erhalten werden kann und sehr unbeständig ist. Für den Platzmangel spricht auch, daß alle Tricyclohexylbleihalogenide gefärbt sind, und zwar um so stärker, je größer das Atomvolumen des Halogens ist. Das von GRÜTTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3260; C. 1915. I. 198) beschriebene Tetracyclohexylblei ist unreines Tricyclohexylblei gewesen.

Versuche (mit G. G. Reißaus). *Tricyclohexylblei*, $(C_6H_{11})_3Pb$. Gelbe, sechseckige Täfelchen, zers. sich bei 195°. Färbt sich am Licht rasch braun, ist aber im Dunkeln völlig haltbar. Die Lsgg. in Bzl. sind auch im Dunkeln nicht beständig. Bei 30° lösen 100 g A. 0,076, Bzl. 2,28, Chlf. 1,27 g. Die Bzl.-Lsg. reduziert alkoh. $AgNO_3$ in der Kälte sofort. Schwefelammonium wirkt erst in der Wärme ein. — *Tricyclohexylbleijodid*, $(C_6H_{11})_3PbJ$. Goldgelbe Prismen aus 94%ig. A., F. 91,7° (unkorr.), zers. sich bei 125° unter Abscheidung von PbJ_2 . Bei Lichtabschluß monatelang haltbar. Sl. in Bzl. und Chlf., ll. in Ä. und h. A., wl. in k. A. — *Tricyclohexylbleihydroxyd*, $(C_6H_{11})_3Pb.OH$. Aus dem Jodid in Bzl. u. 30%ig. KOH. Weißes, amorphes Pulver. Liefert mit verd. HCl *Tricyclohexylbleichlorid*, $(C_6H_{11})_3PbCl$. Gelbliche Nadelchen aus h. A., zers. sich gegen 236° unter Schwarzfärbung. — *Tricyclohexylbleibromid*, $(C_6H_{11})_3PbBr$. Aus dem Hydroxyd und HBr oder aus Tricyclohexylblei und Br in Chlf. bei -10°. Strohgelbe Nadeln aus h. A., zers. sich bei ca. 210° unter Schwarzfärbung. — *Dicyclohexylbleidijodid*, $(C_6H_{11})_2PbJ_2$. Aus Tricyclohexylbleijodid und Jod in Bzl. bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad; man kühlt dann rasch mit Eis u. versetzt mit der doppelten Menge A. Bläßgelbe, doppeltbrechende Nadeln, färbt sich gegen 98° schwarz. Swl. in Ä. und Bzl., fast unl. in A. Zers. sich auch im Dunkeln unter B. von PbJ_2 . — *Dicyclohexylbleidibromid*, $(C_6H_{11})_2PbBr_2$. Durch Bromieren von Tricyclohexylblei in Chlf. in Kältemischung. Hellgelbe Nadelchen, färbt sich bei 142° schwarz. Löslichkeit wie beim Dijodid. — *Tetracyclohexylblei*, $(C_6H_{11})_4Pb$. Farblose, rechteckige Täfelchen aus Bzl., färbt sich bei 130° gelb, bei 160° schwarz. Ll. in h., wl. in k. Bzl., fast unl. in A. Zers. sich innerhalb 8 Tagen unter Braunfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2060–66. 17/9. [30/6.] Berlin, Techn. Hochsch.) RICHTER.

S. Posternak, *Über die Synthese der Inosithephosphorsäure*. (Journ. Biol. Chem. 46. 453–57. Mai [24/1.] Chêne-Bougeries, Genf. — C. 1921. III. 873.) WEGE.

B. Cornubert, *Beitrag zur Kenntnis der Allylcyclohexanone und der Methylallylcyclohexanone*. Zusammenfassung von Arbeiten, über die bereits früher referiert worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1900. 159. 75. 170. 1259. 171. 919. 1060; C. 1914. II. 478. 709. 1920. III. 190. 1921. I. 403. 446). (Ann. de Chimie [9] 16. 141–220. Sept.-Okt. [16/4.] RICHTER.

W. Fahrion, *Über die „Kolophensäuren“*. Die Veröffentlichung von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 867; C. 1921. III. 164) hat Vf. veranlaßt, das Ergebnis seiner Arbeit: „Über die Autoxydation des Kolophoniums“ (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 356; C. 1907. I. 1126) nochmals kurz zusammenzufassen. Bis auf weiteres nimmt Vf. an, daß seine „Oxyabietinsäuren“ mit den „Kolophensäuren“ von ASCHAN identisch sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1944. 17/9. [4/6.] SONN.

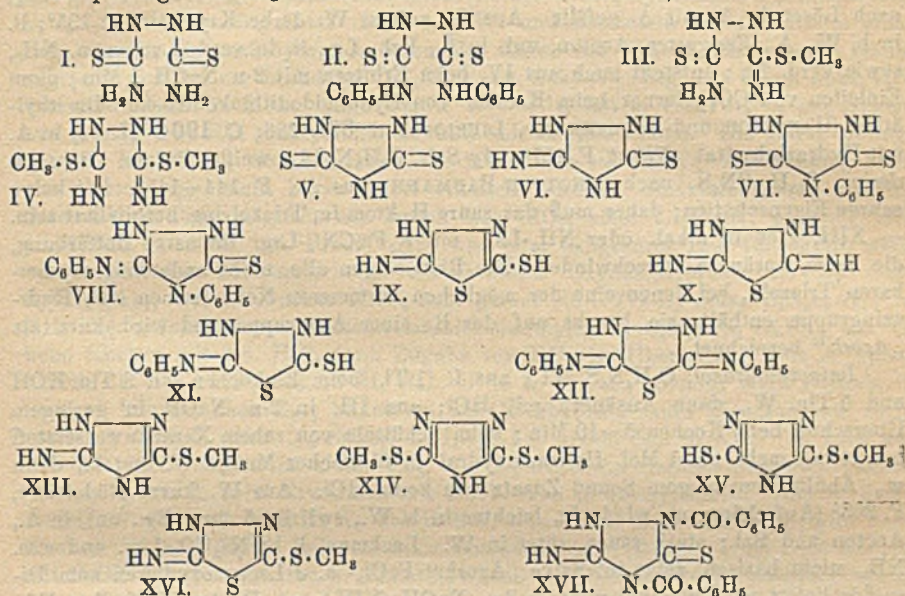
F. M. Jaeger, *Zur Kristallographie einiger Derivate des Benzophenons*. Die meisten Verb. sind von P. J. MONTAGNE dargestellt und schon früher beschrieben worden (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 339. 483. 492; C. 1921. I. 868. 997). *Benzophenon*, F. 36 u. 48,5°. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0,8511 : 1 : 0,6644. — *2-Nitrobenzophenon*. Krystalle aus Eg, F. 105°. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0,8961 : 1 : 0,4706. $\beta = 87^\circ 42,5'$. Identisch mit der Verb. von SCHALL (Ztschr. f. Kristallogr. 13. 34). — *2-Chlorbenzophenon*. Glänzende, farblose Nadeln aus Lg., F. 45,5°. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0,4985 : 1 : 0,4706. $\beta = 83^\circ 8'$. — *2-Jodbenzophenon*. Farblose Krystalle aus A., F. 32°. Triklin pinakoidal; a : b : c =

1,066:1:1,4193. $A = 98^{\circ} 57'$, $B = 83^{\circ} 22,5'$, $C = 93^{\circ} 9'$. — *2,4-Dibrombenzophenon*. Farblose Platten aus A., F. 55°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0,7168:1:0,2945$. — *2,4'-Dibrombenzophenon*. Prismen und Tafeln aus Lg., F. 62°. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,0962:1:0,5951$. $\beta = 68^{\circ} 25,5'$. — *2-Brombenzophenon*. Krystalle aus A., F. 42°. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0,5045:1:0,9322$. $\beta = 83^{\circ} 24,5'$. — *2,4'-Dichlorbenzophenon*. F. 66°. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0,5139:1:0,4654$. $\beta = 81^{\circ} 21'$. — *2,4,6-Trichlorbenzophenon*. F. 102°. Triklin pinakoidal; $a:b:c = 1,3908:1:1,1537$. $A = 120^{\circ} 41'$, $B = 110^{\circ} 27,5'$, $C = 77^{\circ} 20'$. — *2,4,6-Tribrombenzophenon*. Krystalle aus Bzl. und Lg., F. 147°. Triklin pinakoidal; $a:b:c = 1,3939:1:1,1065$. $A = 120^{\circ} 59,5'$, $B = 108^{\circ} 44'$, $C = 75^{\circ} 20'$. — *2-Chlor-4'-nitrobenzophenon*. Weingelbe Tafeln aus Bzl. dicke Platten oder prismatische Formen aus Äthylacetat, F. 107,5°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 2,6857:1:1,7153$. — *2-Chlor-4'-aminobenzophenon*. Weingelbe Krystalle aus Äthylacetat, F. 112°. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0,5141:1:0,4824$. $\beta = 81^{\circ} 5'$. — *4-Chlor-3-nitrobenzophenon*. Kurze, hellgelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 105°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0,9363:1:0,5740$. — *4-Chlor-4'-nitrobenzophenon*. Hellgelbe, platte Nadeln aus Äthylacetat, F. 100,8°. Triklin pinakoidal; $a:b:c = 1,166:1:0,995$. $A = 119^{\circ} 27'$, $B = 122^{\circ} 36'$, $C = 89^{\circ} 40'$. — *4-Brom-3-nitrobenzophenon*. Hellgelbe, platte Nadeln oder Prismen aus Äthylacetat, F. 113°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 1,5453:1:0,3847$. — *4-Brom-3-aminobenzophenon*. Sechseckige, hellgelbe Tafeln aus A., F. 85°. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,9383:1:1,1745$. $\beta = 86^{\circ} 58'$. — *4,4'-Dibrom-3-nitrobenzophenon*. Weingelbe, schief abgeschnittene Nadeln aus Äthylacetat, F. 119,5°. Monoklin sphenoidisch (?); $a:b:c = 2,6352:1:4,4498$. $\beta = 89^{\circ} 10,75'$. — *3,4'-Dinitro-4-brombenzophenon*. Sehr lange, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 139,5°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 1,6350:1:1,288$. — *4-Methylbenzophenon*. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,0117:1:0,4118$. $\beta = 84^{\circ} 46'$. Eine zweite Form ist rhomboedrisch und hemimorph; $a:c = 1:1,2254$. — *3,4'-Dimethylbenzophenon*. F. 82°. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,0409:1:0,4154$. $\beta = 88^{\circ} 15'$. — *2,5-Dimethylbenzophenon*. F. 36°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0,8371:1:0,4048$. — *2,4,6-Trimethylbenzophenon*. F. 35°. Rhombisch bisphenoidisch; $a:b:c = 0,7682:1:0,2243$. — *2-Brom-4'-äthoxybenzophenon*. Prismatische Krystalle aus Äthylacetat, F. 79,5°. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0,6907:1:0,6915$. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 46—61. 15/3. 1921. [27/6. 1916.] Groningen, Reichsuniv.) RICHTER.

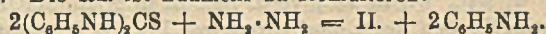
F. Arndt und E. Milde, *Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbohydraziden*.

I. Dithiourazol und Iminothiourazol. Zur Kenntnis der Ringschlußrkk. wurden zunächst Verss. am Hydrazodicarbothiamid (I.) und substituierten Derivv. vom Typus des Hydrazodicarbothianilids (II.), sowie deren S-alkylierten Mono- und Dialkyläthern (III. und IV.) angestellt. Bei der Einw. von konz. HCl oder Phosgen auf I. und II. fand M. FREUND und H. IMGART (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 946; C. 95. I. 1139) die B. von 2 Stoffen nebeneinander, die er als Dithiourazol (V.) u. Iminothiourazol (VI.), bzw. als Phenylderivv. VII. und VIII. bezeichnete. M. BUSCH (Journ. f. prakt. Ch. 90. 257; C. 1914. II. 1051) zeigte jedoch, daß die Verb. in Wirklichkeit die isomeren Thiobiazole (IX.—XII.) sind. III. und IV. gewinnt man mittels Dimethylsulfat aus I. in alkal. Lsg., III. bei Ggw. der gerade zur B. nötigen Menge Alkali. Ganz allgemein scheint bei solchen Verb. mit mehreren funktionellen S-Atomen die Alkylierung durch passende Wahl der Alkalität bei den einzelnen Stufen festgehalten werden zu können. IV. gibt beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilauge fast nur CH_3SH , beim Kochen in saurer Lsg. nur NH_3 . Hier ist nur die B. von Triazolonen möglich. Durch CH_3SH -Abspaltung entsteht XIII., ein amphoterer Stoff; die saure Natur ist wahrscheinlich dem H-Atom der zwischen den beiden C-Atomen befindlichen NH-Gruppe zuzuschreiben, da Verb. XVI.

nicht sauer ist. Dagegen entsteht aus IV. mit Säuren der Dimethyläther XIV. III. lieferte beim Kochen in saurer Lsg. gleichfalls unter Abspaltung von 1 Mol. NH_3 eine Verb., die XV. oder XVI. sein konnte. XVI. ist zutreffend, da sie keine saure, sondern basische Natur besitzt, außerdem durch Methylieren von IX (siehe FREUND, BUSCH, l. c.) entsteht, ferner XV., tatsächlich dargestellt (s. u.), sich anders verhält. Beim Kochen von III. mit Alkali wurde B. von X. erwartet; es wurde bei Abspaltung von CH_2SH eine Verb. dieser Zus. erhalten, aber sie besaß statt



basischer, saure Eigenschaften, ihre Struktur entspricht VI., Methylierung ergibt XIII. Der aus I. hergestellte Monobenzyläther verhielt sich dem Monomethyläther analog. Der Dibenzyläther gab mit Säure Dithiourazoldibenzyläther, war aber gegen Alkali sehr beständig; alkoh. Kali bewirkte B. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ ohne Isolierbarkeit der Ringverb. — Danach wurde geprüft, ob nicht auch I. und II., die in saurem Medium Thiobiazole geben, in alkal. die isomeren Triazole liefern. I. wird beim Kochen mit verd. Alkali nicht verändert, dagegen erfolgt beim Einkochen mit konz. KOH B. von Iminothiourazol unter H_2S -Abspaltung. Diese erfolgt bei II. schon beim Kochen mit verd. Alkali unter B. von VIII., dagegen entsteht beim Erhitzen für sich XII. VIII. erhält man auch aus Thiocarbanilid bei der Einw. von Hydrazin und Alkali (BUSCH und ULMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1712; C. 1902. II. 28). Die Rk. ist nunmehr zu formulieren:



II. geht dann in das Triazolederiv. über. Der Dimethyläther von I. spaltet stets, auch mit Säure immer nur CH_2SH ab unter B. des Methyläthers von VIII. — Die Darst. von Dithiourazol V. wurde aus seinem Dimethyläther XIV. mit HJ versucht, dabei aber nur der Monomethyläther XV. erhalten. Die Einw. von Hydrazin auf Xanthanwasserstoff, analog der Einw. von Phenylhydrazin (E. FROMM und K. SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. 348. 174; C. 1906. II. 793) gab Iminothiourazol und Dithiourazol, letzteres konnte aber so nicht rein erhalten werden. Dies gelang erst beim Kochen von Trithioallophansäureester, $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$, mit wss. Hydrazin: es liefert mit Dimethylsulfat in saurer Lsg. den Äther XV., der in alkal. zu XIV. weiter methyliert wird. — *Hydrazodicarbonthiamidmonomethyläther,*

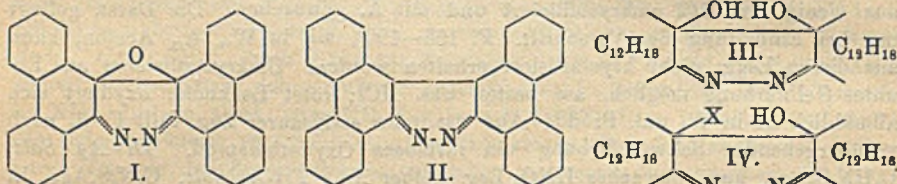
$C_6H_6N_4S_2$ (III), aus I. in möglichst wenig 2-n. NaOH und Dimethylsulfat. Aus A. glänzende Nadeln, F. 174°, unl. in Bzl., Aceton, verd. Eg., swl. in W., ll. in Mineralsäuren. — *Hydrazodicarbonthiamididimethyläther*, $C_4H_{10}N_4S_2$ (IV), aus I. mit Dimethylsulfat in überschüssiger 2 n. NaOH. Aus Bzl. breite Nadeln, F. 132°, wl. in W. und Ä., leichter in A. u. Aceton, riecht etwas nach CH_3SH . — *Dichlorhydrat*, $C_4H_{12}N_4S_2Cl_2$, F. 198°, wl. in HCl. — *Iminothiourazolmethyläther*, $C_5H_6N_4S$, beim Erhitzen von IV. auf 180—200° bei lebhafter Entw. vom CH_3SH und etwas NH_3 ; nach Lösen in A. mit Ä. gefällt Aus A., zuletzt W. derbe Krystalle, F. 135°; ll. in h. W., A., Essigester, Aceton, unl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in verd. Laugen u. NH_3 , sowie verd. Eg.; entsteht auch aus IV. beim Erhitzen mit 2-n. NaOH 5 Min., dann Einleiten von CO_2 , ferner beim Kochen von Cyanimidodithiokohlensäuredimethyläther (HANTZSCH und WOLFEKAMP, LIEBIGS ANN. 331. 286; C. 1904. II. 31) in A. mit Hydrazinhydrat. *Nitrat*, F. 157°. *Ag-Salz*, $C_5H_6N_4S_2Ag$, weißes Pulver. *Benzoylderiv.*, $C_{10}H_{10}ON_4S$, nach SCHOTTEN BAUMANN, aus A., F. 144—145°, hat keine sauren Eigenschaften; daher muß das saure H-Atom im Triazolring benzyliert sein. — XIII. gibt in alkal. oder NH_3 -Lsg. mit $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. intensive Rotfärbung, die beim Ansäuern verschwindet. Die Rkk. zeigen alle nicht anderweit oxydierbaren Triazole, bei denen eine der möglichen tautomeren Nebenformen eine Hydrazingruppe enthält; sie beruht auf der B. einer Azogruppe und wird kurz als „Azork.“ bezeichnet.

Iminothiourazol, $C_5H_6N_4S$ (VI), aus I. (1 Tln.) beim Einkochen mit 3 Tln. KOH und 5 Tln. W., dann Ansäuern mit HCl; aus III. in 2-n. NaOH in geringem Überschuß beim Kochen 5—10 Min.; beim Schütteln von rohem Xanthanwasserstoff mit etwas mehr als 1 Mol. Hydrazinhydrat in fünffacher Menge W. erst k., dann w., Abfiltrieren h. vom S und Zusatz von konz. HCl. Aus W. kurze Nadelchen, F. 303° (Aufschäumen), wl. in k., leichter in h. W., swl. in A. und Eg., unl. in Ä., Aceton und Bzl.; stark sauer, rötet in W. Lackmus, l. in Na_2CO_3 -Lsg. und wss. NH_3 , nicht basisch, zeigt intensive „Azork.“ $FeCl_3$ -u. J-Lsgg. oxydieren zum Disulfid; liefert mit Dimethylsulfat in 2-n. NaOH (XIII). — *Di-Ag-Salz* gelber Nd., beim Füllen aus starker NH_3 -Lsg. mit $AgNO_3$. — *Mono-Ag-Salz*, weißer Nd., beim Füllen in HNO_2 -haltiger Lsg. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_2N_4S$ (XVII.?), nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus A. glänzende Nadeln, F. 177°, beständig gegen h. Alkalilauge. — *Iminothiourazoldisulfid*, $C_4H_6N_4S_2$, aus VI. in NaOH-Lsg. mit $K_3Fe(CN)_6$; aus W. F. 240° (Aufschäumen, 238° Sintern), unl. in A., Ä., Chlf., Sodalsg., verd. Eg., ll. in verd. HCl u. k. NaOH, schwerer NH_3 . *Nitrat*, Krystalle, F. 130° (Verpuffung); gibt mit $K_3Fe(CN)_6$ in der gerade nötigen Menge OH gel. intensiv rote Lsg., aus der ein braunrotes, amorphes Pulver, besonders auf Zusatz von verd. Eg. ausfällt; liefert in w. NaOH mit Benzoylchlorid dasselbe Benzoylderiv. XVII. wie VI. — *Dithiourazoldimethyläther*, $C_6H_8N_4S_2$ (XIV), beim Einkochen von IV. mit 2-n. H_2SO_4 , aus Bzl. + Lg. oder W. Nadeln, F. 91° (90° Erweichen), ll. in A., Ä., Aceton, Eg., w. Bzl., wl. in Lg., verd. Eg., ll. in NH_3 , NaOH und Mineralsäure; B. auch beim Kochen des Chlorhydrats von IV. mit W.; gibt mit $K_3Fe(CN)_6$ keine Färbung. *Nitrat*, lange, feine Nadeln, F. 95°. *Ag-Salz*, $C_6H_8N_4S_2Ag$, weißer Nd. — *Benzoylderiv.*, $C_{11}H_{11}ON_4S_2$, nach SCHOTTEN BAUMANN, F. 95°, Benzoylgruppe am Triazol-N. — *Dithiourazolmonomethyläther*, $C_5H_6N_4S_2$ (XV), beim Erhitzen von XIV. mit rauchender HJ zum Sieden und vorsichtigem Abdestillieren, Lösen in verd. NH_3 und Ansäuern, aus A. Nadelchen, F. 254° und Aufschäumen, 250° Sintern. Bequemste Darst. aus Dithiourazolsg. (s. u.), Na-Acetat u. Dimethylsulfat, wl. in W. u. k. A., fast unl. in Ä., Aceton, Chlf., ll. in NH_3 u. Sodalsg., unl. in Säuren, in wss. NH_3 gelblichweißes Ag-Salz. — *Dithiourazolmonomethylätherdisulfid*, $C_6H_8N_4S_4$, aus XV. in wenig k. NH_3 mit $K_3Fe(CN)_6$ und Ansäuern mit Eg. Aus A. F. 203°, sintert bei 201°; leichter l. in A., Eg., Aceton als das Mercaptan; ll.

in NH_3 , aber auch schwach basisch, l. in nicht zu verd. HCl . Mit starker HNO_3 , Nitratabscheidung. — Folgende Verss. mitbearbeitet von Fr. F. Bielich. — *Trithioallophansäuremonomethylester* (ROSENHEIM, LEVY u. GRÜNBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2929; C. 1909. II. 1217), beste Darst. direkt aus Xanthanwasserstoff; die wss. Lsg. von cyanimidodithiokohlensäurem K, aus diesem nach HANTZSCH (LIEBIGS Ann. 331. 284; C. 1904. II. 31), wird nach Filtrieren von S mit H_2S gesättigt, mit verd. Eg. versetzt und mit Dimethylsulfat geschüttelt. — *Dithiourazol*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (V.), aus 6 g Ester in 50 ccm W. und Erwärmen mit der Hälfte einer Lsg. von 2 g Hydrazinhydrat in 5 ccm W., Entw. von CH_3SH , dann zweite Hälfte zugeetzt und bis zur beendeten CH_3SH -Entw. gekocht. Lsg. mit 6 ccm konz. HCl versetzt und auf 7—8 ccm eingedampft. Krystalle, mit k. verd. HNO_3 gewaschen, aus wenig 2-n. HCl umkrystallisiert und mit Ä. gewaschen. Die Darst. gelingt nur bei Einhaltung der Vorschrift. F. 195—196°, sl. in W., A., Aceton, kann aus diesen Lsgg. nicht krystallisiert erhalten werden. Umkrystallisieren aus Eg. unter Gelbfärbung möglich, am besten wss. HCl ; rötet Lackmus; oxydiert sich allmählich zu in W. unl. Prodd. Aus wss. oder essigsaurer Lsg. fällt FeCl_3 nach vorübergehender Schwarzfärbung ein farbloses Oxydationsprod. *Di-Ag-Salz*, $\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_2\text{Ag}_2$, aus schwacher HNO_3 -Lsg. gelber Nd. *Tri-Ag-Salz*, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ag}_3$, in NH_3 -Lsg. gelber Nd. — *Iminothiobiazolthiomethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{S}_2$ (XVI.), aus II. beim Kochen mit 2-n. HCl , dann Zugabe von NH_3 im Überschuß. Aus A. spitze Nadeln, F. 176—178°, unl. in Ä., Bzl., ll. in h. W., A., Aceton; stark basisch, ll. in verd. Säuren, auch Eg.; bildet ein wl. Chlorhydrat; saure Eigenschaften nicht merkbar, doch B. eines *Ag-Salzes*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{S}_2\text{Ag}$, gelber Nd. in NH_3 . B. auch aus IX. mit Methylsulfat in alkal. Lsg. — *Hydrazodicarbonthiamidmonobenzyläther*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}_2$, aus I. beim Erwärmen mit alkoh. Kali u. Benzylchlorid. Aus A. derbe Nadeln, F. 148°, wl. in Chlf., Ä., unl. in Bzl., l. in NaOH u. Mineralsäure; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Iminothiobiazolthiolbenzyläther (BUSCH, l. c.), beim Kochen mit NaOH Benzylmercaptan u. Iminothiourazol. — *Hydrazodicarbonthiamiddibenzyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{S}_2$, aus I. in Na-Alkoholat + W. beim Kochen mit Benzylchlorid einige Minuten. Ausziehen mit Ä., Fälln. mit Lg. Aus Bzl., dann viel Lg., glänzende Blättchen, F. 94°, ll. in Ä., wl. in W. und Lg.; stark basisch, klar l. in Eg. Mit Mineralsäuren wl. Salze; beständig gegen h. Alkalilauge. Kochen mit alkoh. KOH zers., dabei nur Benzylmercaptan isolierbar. — *Dithiourazoldibenzyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2$, aus dem vorigen wurde in A. mit 2-n. H_2SO_4 das Sulfat isoliert und dann mit 2-n. H_2SO_4 zum Sieden erhitzt. Aus A. F. 111°, Sintern bei 108°; unl. in W. und Lg., ll. in Ä., Aceton, Chlf., NaOH , unl. in Säuren. — *Hydrazodicarbonthianiliddimethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2$, aus II. in 2-n. NaOH mit Dimethylsulfat, Robprod. mit W., A., Ä., gewaschen aus Chlf. Zusatz von A. glitzernde Nadeln, aus Essigäther F. 140°, unl. in A. und Ä., l. in h. Aceton, Essigester, Bzl., Toluol; l. in Säuren, zers. sich schon bei kurzem Erwärmen in CH_3SH und den Methyläther des Phenylanilinothiourazols (VIII) (s. BUSCH u. ULMER, l. c.). — Aus II. wurde bei 5—10 Min. Kochen mit 2-n. NaOH Verb. VIII. erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2089—2110. 17/9. [28/6.] Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

A. Schönberg und Bertha Rosenthal, *Über die Konstitution des Phenanthrenchinonimidanhydrids. (III. Mitteilung über o-Chinone und 1,2-Diketone.)* Dem Anhydrid kommt nicht die von GRAEBE (LIEBIGS Ann. 276. 9; C. 93. II. 480) erteilte Formel, sondern Formel I. zu. Damit im Einklang steht sein Verb. Beim Erhitzen verliert es den O unter B. von II. verschiedenen von dem bekannten Azin, dem Diphenanthrylenazotid. Das Imidanhydrid nimmt außergewöhnlich leicht W. unter B. von III. auf, ebenso Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol, sowie Eg. u. HCl unter B. von Verb. gemäß IV. Die Oxyverb. sind farblos, die schwache Färbung des Anhydrids wird auf die dichte Lagerung u. enge Gruppierung der Atome zu-

rückgeführt. — *Phenanthrenchinonimidpikrat*, $C_{29}H_{19}N_4O_8$. Darst. in Chlf., F. oberhalb 150° (Zers.). — *Chlorhydrat*. in Ä. mit HCl, voluminöser Nd. roter Nadelchen, sehr unbeständig. — *Phenanthrenchinonimidanhydrid*. Darst. durch Kochen des Chinonimids $\frac{1}{2}$ Stde. mit 4-facher Menge Essigsäureanhydrid, Waschen mit etwas A. u. Auskochen mit A. + Chlf., aus Pyridin hellgelbe Nadeln, F. 252° , unl. in A., wl. in h. Bzl., B. mit schlechter Ausbeute auch beim Erhitzen für sich auf $200-250^\circ$; gibt in h. Eg. mit Chromsäure Chinon. — *Pikrat des Imidanhydrids*, $C_{24}H_{19}N_5O_8$, aus Chlf. scharlachrote Nadeln, F. $216-217^\circ$. — *Diphenanthropyridazin*, $C_{28}H_{18}N_2$ (II.), sublimiert beim Erhitzen von I. im Pt-Tiegel eines BRÜLLSchen App. von ca. 380° an. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 290° , wl. in den üblichen Mitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe u. stark blauer Fluoreszenz; beständig gegen 7% ig. $KMnO_4$ -Lsg.,



alkoh. Kali, Zinkstaub in Eg. Chromsäure in Eg. gibt Chinon. — *Pikrat*, $C_{24}H_{19}N_5O_7$, aus Chlf. gelbe Nadeln, F. $255-256^\circ$. — *cis-4,5-Dioxydiphenanthropyridazindihydrid (4,5)*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$ (III.), beim Erwärmen des Anhydrids mit Na-Äthylat, Zugabe von W. u. Einleiten von CO_2 . Farblose Prismen, mit A. u. Ä. gewaschen, erweicht bei ca. 220° , zers. sich bei 305° . Unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln; mit wss. Alkali B. kolloidaler Lsgg., enthält 1 Mol. Krystall-A., der bei 220° entweicht, geht beim Schmelzen oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wieder in das Anhydrid über, ebenso bei der Einw. von Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN. — *Monoacetat des Dihydrids*, $C_{30}H_{20}O_2N_2$ (IV., X = O·COCH₃), beim Kochen des Imidanhydrids mit 20-facher Menge Eg. gewinnt man zunächst zusammengewachsene Prismen des *essigsäuren Salzes*, $C_{12}H_{14}N_2O_5$, liefert beim Erhitzen mit Nitrobenzol die freie Base, mit A. gefällt und mit Ä. ausgekocht, Prismen, F. 302 bis 305° (lebhaftes Zers.). Alkal. Verseifung liefert III., Oxydation mit Chromsäure Phenanthrenchinon. — *Propionsäures Salz des Monopropionats*, $C_{24}H_{26}N_2O_5$, bei der Einw. von Propionsäure statt Eg.; verliert oberhalb 220° Propionsäure, schm. bei ca. 306° (Zers.). — *cis-4-Chlor-5-oxydiphenanthropyridazindihydrid (4,5)*, $C_{18}H_{17}N_2OCl$. HCl, aus I. in Chlf. mit HCl, Nadeln ohne scharfen F., da beim Schmelzen Rückbildung von I. erfolgt. Die freie Base (X = Cl in IV.) war nicht daraus erhältlich. — *cis-4-Oxy-5-methoxydiphenanthropyridazindihydrid (4,5)*, $C_{29}H_{20}O_2N_2$, beim Kochen von I. $\frac{1}{4}$ Stde. mit konz. H_2SO_4 in CH_3OH ; die Nadeln des schwefelsäuren Salzes werden mit methylalkoh. NH_3 zers., auf Zusatz von W. Prismen, mit W., A., Ä. gewaschen; enthält 1 Mol. CH_3OH , der bei ca. 120° abgegeben wird, F. 202° ; wl. in organischen Mitteln, unl. in W. u. wss. Alkali. — *Pikrat*, $C_{29}H_{20}N_2O_7$, $C_6H_5N_3O_7$, in Aceton, gelbe Prismen, F. 231° . — *cis-4-Oxy-5-äthoxydiphenanthropyridazindihydrid (4,5)*, $C_{30}H_{22}N_2O_4$, mit A. + H_2SO_4 , Prismen, F. 180° , unl. in organischen Mitteln. — *Nitrat*, $C_{30}H_{22}N_2O_7$, HNO_3 , in A. mit wss. HNO_3 , rhombische Prismen, F. 174° (Zers.). — *Chlorhydrat*, $C_{30}H_{22}N_2O_4$, HCl, Stäbchen, F. $227-228^\circ$ (Zers., vorher Sintern). — *Pikrat*, $C_{30}H_{22}N_2O_7$, $C_6H_5N_3O_7$, gelbe Prismen, F. 230° . — *cis-4-Oxy-5-n-propyloxydiphenanthropyridazindihydrid (4,5)*, $C_{31}H_{24}N_2O_4$, beim Kochen von I. mit schwefelsäurem n-Propylalkohol, aus dem Sulfat mit alkoh. NH_3 . Prismen aus Chlf. + Ä., F. 149° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1789—1802. 17/9. [18/2.] Berlin, Techn. Hochschule.)

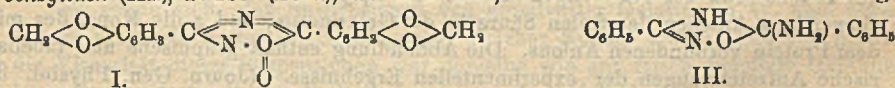
BENARY.

Arthur W. Dox und Lester Yoder, *Spiropyrimidine. II. Cyclohexan-1,5 spiro-*

pyrimidine. (Teil I vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 677; C. 1921. I. 999). *Cyclohexan-1,1-dicarbon säure ester* wurde mit Harnstoff und mit Guanidin zu *Cyclohexan-1,5-spiropyrimidinen* kondensiert. Ihre Eigenschaften ähneln denen der in Teil I beschriebenen Verb.

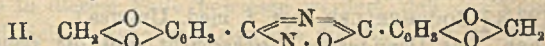
Experimentelles. *1,5-Dibrompentan*. Aus Benzoylpiperidin u. $\text{PBr}_5 + \text{Br}_2$. Zur Entfernung des Benzotrils schüttelt man 3–4 mal mit k. konz. H_2SO_4 durch. Kp._5 87–90°. — *Cyclohexan-1,1-dicarbon säure äthylester*. Kp._5 105–106°. — *Cyclohexan-1,5-spiro-2,4,6-triketo hexahydropyrimidin*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Ester, Harnstoff und Na Äthylat erhitzt man $4\frac{1}{2}$ Stde. auf 105° im Autoklaven. Aus A. glänzende, tafelförmige Krystalle, F. 281°. Wl. in W., löslicher in verd. Alkali und in A. Geschmacklos. — *Cyclohexan-1,1-dicarbon säure amid*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Aus der Mutterlauge von vorstehender Verb. Aus W. und aus A. dünne Nadeln, F. 237°. Wl. in W., ll. in A.; geschmacklos. — *Cyclohexan-1,5-spiro-2-imino-4,6-diketo hexahydropyrimidin*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$. Der mit Eg. aus dem Kondensationsprod. erhaltene Nd. wird in NH_4OH gelöst; beim Abdampfen erhält man mkr. Krystalle. Ohne F. u. geschmacklos. Unl. in W. u. A., l. in Alkali u. starken Säuren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 13. 1366–70. Juni [14/3.] Detroit [Mich.], Lab. von PARKE, DAVIS and Comp.) SONN.

Paul Robin, *Beitrag zur Kenntnis des Reaktifs „Jod + Alkali“*. *Einwirkung auf einige organische Verbindungen mit Stickstofffunktion*. Zusammenfassung von Arbeiten, über die bereits früher referiert worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 341. 695. 978. 171. 38. 1150. 172. 452; C. 1919. III. 1052. 1920. I. 217. 384. III. 377. 1921. I. 810. 813). Nachzutragen ist folgendes: *Piperonaldoxim* liefert mit Jod und Soda in 85%ig. Ausbeute *Piperonaldoximperoxyd*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{CH}_2)$. Grünlichgelbes Krystallpulver, F. 134° (Zers.), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Viel beständiger als Benzaldoximperoxyd. Beim Kochen mit Bzl. entstehen Dipiperonyloxoazoxim, Dipiperonylazoxim, Piperonaldoxim und Piperonylsäure. — *Dipiperonyloxoazoxim* (I.). Hellbraune Prismen, fast unl. in allen Lösungsmitteln, außer in Eg., der 2–3% löst, F. 190° (Zers.). Wird durch 50stdg. Erwärmen mit Sodalg. auf dem Wasserbad kaum verändert, Piperonylsäure und NH_3 wurden in geringer Menge nachgewiesen. Scheidet in essigsaurer Lsg. aus KJ J aus. Beim Erwärmen mit Zn-Staub und Eg. entsteht *Dipiperonylazoxim* (II.). Weiße Nadelchen, F. 208°. Fast unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Zimtaldoxim* wird durch Jod und Soda in 45%ig. Ausbeute zu *Zimtaldoximperoxyd* oxydiert. Goldgelbes Krystallpulver, F. 119° (Zers.), unl. in den gebräuchlichen Solvenzien. Zers. sich bei kurzem Kochen mit Bzl. unter B. von Zimtaldoxim. — *o-Nitrobenzaldoximperoxyd*, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Aus *o-Nitrobenzaldoxim* mit Jod und Soda. Gelblichweißes Krystallpulver, F. 117° (Zers.), unl. in allen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Kochen mit Bzl. — *Benzenylamidoxim* liefert mit Jod + NaHCO_3 *Benzenylhydrazoximamino-benzyliden* (III.), F. 130° (Zers.), wl. in h. Bzl., in A. und Aceton. Macht in essig-



I.

III.



saurer Lsg. aus KJ J frei. — *Anisensylamidoxim* u. *Piperonylamidoxim* verbinden sich mit J in Ggw. von Na_2CO_3 oder NaHCO_3 zu krystallisierten J-haltigen Verb. von schwankender Zusammensetzung. — *Phenylacetensylamidoxim* wird durch Jod u. Soda zu Benzyleyanid oxydiert. — Die Hydrolyse des *Methyldiphenyltriazins* (*Methyldiphenylkyanidins*) in essigsalzsaurer Lsg. auf dem Wasserbad verläuft nach der Gleichung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NH}$.

Tri-p-methoxyphenyltriazin. Blättchen aus Bzl., F. 224°, unl. in k. Bzl., löslich in heißem Bzl. zu 2—3%, l. in konz. H₂SO₄, daraus durch W. fällbar. — *Tris-methylendioxyphenyltriazin*, *Tripiperonylkyanidin*. Blättchen aus Pyridin, F. 265°. Bei der Hydrolyse mit HCl und Essigsäure bei 125° entsteht *Methylendioxybenzamidin*, (CH₂O₂)C₆H₃·C(NH₂):NH. *Trichloracetat*, F. 150°. Gibt mit Jod u. NaOH ein Jodderiv. vom F. 135°. — *p-Tolyljodamidin*, CH₃·C₆H₄·CN₂H₂J. Aus *p-Tolylamidin*, Jod u. NaOH. Bläßgelber Nd., F. 134—135° (Zers.), unl. in W., l. in Bzl. Wird durch A. und Ä. unter B. von CHJ₃ zers. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entstehen Prodd. von variabler Zus. — *p-Methoxybenzjodamidin*, CH₃·O·C₆H₄·CN₂H₂J. Bläßgelber Krystallnd., F. 117° (Zers.). — *Methylendioxybenzjodamidin*, (CH₂O₂)C₆H₃·CN₂H₂J. Bläßgelbe Blättchen, F. 135—137°. (Ann. de Chimie [9] 16. 77—140. Juli-August. [16/4.])

RICHTER.

Jacques Loeb, *Das Donnanische Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften von Proteinen. I. Membranpotentiale*. Die Potentialdifferenz, welche zwischen einer Gelatinechlorid-Lsg. und einer gelatinefreien, wss. Lsg. im Gleichgewichtszustand existiert, wird durch Zufügen eines neutralen Salzes vermindert. Dieselbe vermindernde Wrkg. übt das gleiche Salz auch auf den osmotischen Druck der Gelatinechlorid-Lsg. aus. Vf. zeigt, daß die Verminderung der Potentialdifferenz durch ein Salz recht genau durch die NERNSTsche Formel für Konzentrationszellen berechnet werden kann, wenn man annimmt, daß die Potentialdifferenz beim Gleichgewichtszustande durch die Unterschiede der H-Ionenkonz. auf beiden Seiten der Membran zustande kommt. Da diese Konz.-Unterschiede sich durch DONNANS Theorie des Membrangleichgewichtes erklären und berechnen lassen, muß die gleiche Theorie auch zur Best. der Änderungen der Potentialdifferenz anwendbar sein (vgl. DONNAN, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 572; C. 1911. II. 743). Auch die zwischen einer festen Gallerte von Gelatinechlorid, deren Herst. Vf. beschreibt, und der äußeren wss. Lsg. herrschende Potentialdifferenz wird in gleicher Weise durch das Zufügen neutraler Salze vermindert. Auch hier läßt sich die Potentialdifferenz der H-Ionenkonz. berechnen.

Der Einfluß der [H] auf die Potentialdifferenz einer Gelatinechloridlg. entspricht der Einw. der [H] auf das Quellen, den osmotischen Druck und die Viscosität der Lsg. Die Einw. der mit der Gelatine in Verb. stehenden Anionen auf die physikalischen Eigenschaften derselben ist eine Funktion ihrer Wertigkeit. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 391; C. 1921. I. 629.) Die Potentialdifferenz, welche an der Grenze zwischen Gelatinechlorid-Lsg. u. W. im Gleichgewichtszustande herrscht, kann auch aus den Werten pCl^I—pCl^{II} nach der NERNSTschen Formel berechnet werden. Die Gleichung $x^2 = y(y + z)$ (vgl. PROCTER, Journ. Chem. Soc. London 109. 307; C. 1916. II. 401) ist der richtige Ausdruck für das DONNANSche Membrangleichgewicht in dem Falle, daß Lsgg. proteinsaurer Salze mit einwertigen Anionen durch eine Kolloidmembran von W. getrennt sind. x bedeutet hier die Konz. des H-Ions (und des einwertigen Anions) in W., y die Konz. der H-Ionen und der einwertigen Anionen der freien Säure in der Gelatine-lsg., und z die Konz. des mit dem Protein verbundenen Anions. Die Abhandlung enthält graphische und tabellarische Aufzeichnungen der experimentellen Ergebnisse. (Journ. Gen. Physiol. 3. 667—90. 20/5. [23/3.] ROCKEFELLER Inst. f. med. Unterss.) BREHMER.

Jacques Loeb, *Das Donnanische Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften von Proteinen. II. Osmotischer Druck*. (I. Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 667; vorst. Ref.) Die Änderungen der Membranpotentiale zwischen Gelatine-lsg. und gelatinefreier wss. Lsg. bei Zufügen neutraler Salze lassen sich durch die DONNANSche Gleichgewichtstheorie quantitativ erklären. Da die Kurven, welche den Einfluß eines Elektrolyts auf das Membranpotential darstellen, eine auffallende Ähnlichkeit mit den Kurven für die Einw. des gleichen Elektrolyts auf den osmo-

tischen Druck zeigen, versucht Vf., auch den osmotischen Druck auf Grund der DONNANSchen Theorie zu berechnen. Es zeigt sich, daß der osmotische Druck der Lsg. eines proteinsauren Salzes sich in charakteristischer Weise mit der $[H^+]$ der Lsg. ändert und für isoelektrische Gelatine und $p_H = 4,7$ ein Minimum zeigt, bei Abnahme von p_H erfolgt ein schnelles Anwachsen bis bei $p_H = 3,4$ oder $3,5$ (für Gelatine oder krystallinisches Eialbumin) das Maximum erreicht ist. Bei weiterem Abnehmen von p_H nimmt der osmotische Druck schnell ab. Der Einfluß der $[H^+]$ läßt sich berechnen unter der Annahme, daß er der DONNANSchen Theorie entsprechend auf der ungleichen Verteilung krystalloider Ionen (hauptsächlich freie Säure) auf den beiden Seiten der Membran beruht.

Über den Einfluß der Wertigkeit des mit dem Protein verbundenen Anions auf den osmotischen Druck berichtet eine frühere Abhandlung (Journ. Gen. Physiol. 3. 85; C. 1921. I. 252). Es wird jetzt gezeigt, daß man denselben berechnen kann, wenn man annimmt, daß er in der relativen Verteilung der freien Säure zu beiden Seiten der Membran zum Ausdruck kommt. Die Kurven für die beobachteten Werte stimmen mit Ausnahme von 2 unbedeutenden Abweichungen mit den Kurven der berechneten Werte überein. (Journ. Gen. Physiol. 3. 691—714. 20/5. [3/3.] ROCKEFELLER Inst. f. med. Unterss.) BREHMER.

Jacques Loeb, *Das Donnansche Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften von Proteinen*. III. Viscosität. (II. Journ. Gen. Physiol. 3. 691; vorst. Ref.) Gelatinelsgg. besitzen einen hohen Grad von Viscosität, welcher sich bei frisch bereiteten Lsgg. unter den Einfluß der $[H^+]$ in gleicher Weise ändert wie das Quellen, der osmotische Druck und die EMK. Lsgg. von krystallinischem Eialbumin haben unter den gleichen Bedingungen eine verhältnismäßig niedrige Viscosität, die praktisch unabhängig von p_H ist. Dieser Unterschied der beiden Proteinlsgg. scheint mit der Tatsache in Zusammenhang zu stehen, daß Gelatine-lsgg. zur Gallertbildung neigen, Eialbuminlsgg. bei niedriger Temp. u. p_H über 1,0 dagegen nicht. Die von EINSTEIN, HATSCHKE, SMOLUCHOWSKI, HESS und ARRHENIUS aufgestellten Formeln zur Berechnung des Einflusses des gel. Stoffes auf die Viscosität des Lösungsmittels zeigen übereinstimmend, daß der Viscositätsgrad einer Lsg. hauptsächlich von dem Bruchteil des Volumens abhängt, den der gel. Stoff in der Lsg. einnimmt. Der relative Viscositätsgrad einer Gelatinelsg. hat beim isoelektrischen Zustand $p_H = 4,7$ ein Minimum u. steigt an bis $p_H = 2,7$ (ca.) ist, um bei weiterer Abnahme der $[H^+]$ abzufallen. Diese scheinbare Veränderung des relativen Volumens der in Lsg. befindlichen Gelatine schreibt PAULI (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 12. 222; C. 1913. II. 968) der Hydratation der ionisierten Proteinpartikel zu. (Vgl. dagegen: R. LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 424; C. 1921. I. 517, u. BORN, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 401; C. 1921. III. 987.) Dann müßte aber auch die Änderung der $[H^+]$ den gleichen Einfluß auf die Viscosität von Lsgg. von Aminosäuren, krystallinischem Eialbumin u. Gelatine ausüben, was mit den Befunden nicht übereinstimmt.

Es zeigte sich, daß Suspensionen von gepulverter Gelatine in W. eine etwas höhere Viscosität hatten als Gelatinelsgg. gleicher Konz. Der Einfluß von p_H auf die Viscosität dieser Suspensionen war derselbe wie auf frisch bereitete Gelatine-lsg. Es konnte in diesem Falle bewiesen werden, daß das Volumen der suspendierten Partikel sich in gleicher Weise wie die Viscosität ändert. Es wird gezeigt, daß der Einfluß von p_H auf das durch die suspendierten Gelatinepartikel eingenommene Volumen durch Ausbildung des DONNANSchen Gleichgewichtes zwischen den Gelatinekörnchen und der umgebenden Lsg. zustande kommt. (Journ. Gen. de Physiol. 3. 827—41. 20/6. [20/5.] ROCKEFELLER Inst. f. med. Unterss.) BREHMER.

C. R. Smith, *Osmose und Quellung der Gelatine*. Zu den Verss. wurde asche-freie Gelatine benutzt. Der osmotische Druck dieser elektrolytfreien Gelatine bei

Ggw. von W. ist der Konz. proportional; er entspricht dem Mol.-Gew. 96000. Gelatinegele, von einer Kollodiummembran umgeben u. eingetaucht in isohydrische Legg. einbasischer Säuren oder mehrbasischer Säuren, welche wie einbasische ionisiert sind, üben denselben osmotischen Druck aus. In ähnlicher Weise hat man den gleichen Druck bei einsäurigen Basen bei derselben OH'-Konz. — Man findet das Minimum des Drucks beim isoelektrischen Punkt, wo das Gel weder mit Säuren noch mit Alkali verbunden ist. Bei zunehmender H'- oder OH'-Konz. wächst auch der osmotische Druck bis zu einem Maximum und nimmt dann ab. Der Maximaldruck für 0,5 g Gelatine und 100 cem einer einbasischen Säure oder einer mehrbasischen, die wie eine einbasische ionisiert ist, wird bei 10^0 bei einer H'-Konz. von $0,8-1,0 \times 10^{-3}$ erreicht; sie ist gleich etwa 158 mm W. Bei Ggw. einsäuriger Basen sind die Werte $0,2 \times 10^{-3}$ und 165 mm W. — Der maximale osmotische Druck bei Anwendung mehrwertiger Säuren oder Basen liegt bei derselben H'- oder OH'-Konz. wie bei den einwertigen Verbb.; er ist aber nur gleich etwa 55 mm W. — Trockene Gelatine verbindet sich bei der gleichen H'-Konz. mit äquivalenten Mengen einbasischer Säuren oder mehrbasischer, die wie einbasische ionisiert sind. — Der Grad der Quellung ist immer annähernd gleich; das Maximum liegt bei einer H'-Konz. von 4×10^{-3} ; 1 g lufttrockene Gelatine nimmt dann einen Raum von etwa 46 cem ein. — Mehrbasische Säuren verursachen eine geringere Quellung mit einem Maximum bei derselben Konz.; sie verbinden sich mit Gelatine in einem etwas größeren Äquivalentverhältnis. — Salzionen verbinden sich nicht mit Gelatine, aber vergrößern die Adsorption von Alkali oder Säure. Sie setzen merklich Quellung und osmotischen Druck herab. Die Wrkg. von Puffermischungen wird nicht durch die H'-Konz. bestimmt. — Die Quellung der Gelatine ist auf den osmotischen Druck innerhalb des Gels, das als vollkommen undurchlässige Membran sich verhält, zurückzuführen. Während der osmotische Druck beim Optimum der Konz. einwertiger Säuren und Basen der gleiche ist, verursacht Alkali eine geringere Quellung, weil es die Membran weicher macht. — H_2SO_4 ergibt dieselbe Quellung wie $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$, wenn die Quellung klein, und die Leg. nicht so groß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1350—66. Juni [4/3.] Washington, D. C. Bureau of Chemistry.)

SONN.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

George S. Jamieson, Walter F. Baughman und Dick H. Brauns, *Die chemische Zusammensetzung des Erdnußöls*. Die Zus. zweier Proben Erdnußöl, von denen die eine aus Erdnüssen vom spanischen Typus aus Südcarolina, die andere aus Virginiaerdnüssen stammte, war folgende:

	Öl aus Erdnüssen von spanischem Typus	Öl aus Virginia- erdnüssen	
Glyceride von	Ölsäure	52,9%	60,6%
	Linolsäure	24,7 „	21,6 „
	Palmitinsäure	8,2 „	6,3 „
	Stearinsäure	6,2 „	4,9 „
	Arachinsäure	4,0 „	3,3 „
	Lignocerin säure	3,1 „	2,6 „
Unverseifbares	0,2 „	0,3 „	

Hypogäusäure wurde nicht gefunden. — Die Zus. des Gemisches der gesättigten Säuren ist bei beiden Ölen praktisch die gleiche; ersteres Öl enthält davon 20,6%, Öl aus Virginiaerdnüssen nur 16,4%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1372—81. Juni. [28/4.] Washington, D. C. Bureau of Chemistry.)

SONN.

Carl R. Fellers, *Sojabohnenöl: Faktoren, welche seine Herstellung und Zu-*

sammensetzung beeinflussen. Sojabohnenöl ist ein halbtrocknendes Öl und besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Olein-, Linol- und Linolensäure. Es ähnelt dem Maisöl, trocknet aber besser. $D. 0,925$, $n_D = 1,474$, Jodzabl 123,2—132,3, VZ. 190 bis 195, SZ. 3,8—5,7. Verhältnis zwischen ungesättigten und gesättigten Fettsäuren ca. 10 : 1. Nach 5—7-stdg. Erhitzen auf ca. 500° dickt es wie Leinöl u. bekommt $D. 0,960$ und darüber. Es gibt wie Leinöl gute Firnisse unter Verwendung der üblichen Trockenmittel. Am besten braucht man es in Mischung mit 50% Lein- oder Holzöl. Sojabohnen enthalten 14,8—25,6 im Mittel 18,3% Öl. Je länger die Wachstumsperiode, desto höher der Ölgehalt, je später die Aussaat, desto geringer die Ölausbeute. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 689—91. Aug. 1921. [27/2. 1920.] Seattle [Washington], National Cannerns Association.) GRIMME.

Karl Freudenberg und Hans Walpuski, *Der Gerbstoff der Edelkastanie*. (8. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.) (7. Mitt. vgl. FREUDENBERG, BÖHM und BECKENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1204; C. 1921. III. 417.) Der Rohgerbstoff der Edelkastanie ist ein Gemisch; durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 werden etwas Quercetin, Gallussäure in Spuren, 2% Zucker — zur Hauptsache Glucose — und 15—20% Ellagsäure gewonnen; auch für die spurenweise Ggw. von nicht aromatischen Oxysäuren sind Anzeichen vorhanden. Alle diese Bestandteile enthält der Rohgerbstoff in gebundener Form. — Bei der Behandlung mit H_2SO_4 erleidet der unbekannt Hauptbestandteil eine weitgehende Zers., die an der Abscheidung kohligter Massen erkannt wird. — Es gelang, mit Hilfe von *Aspergillustannase* die Hauptmenge der Ellagsäure, das Quercetin, Spuren von Gallussäure und Zucker (2,2%) abzuspalten. — Der Gerbstoff, der über die Hälfte des Rohgemisches ausmacht, wird durch Tannase nicht weiter verändert und ebenso wenig durch andere hydrolytische Mittel in einfache Bausteine zerlegt. Er enthält kein Phloroglucin und ist stark sauer; die Acidität läßt auf ein Mol.-Gew. von etwa 400 oder einem Vielfachen dieser Zahl schließen. Die gelbe Farbe scheint dem Stoffe eigentümlich zu sein; seine Fe-Rk. ist blau. Bromwasser gibt keine Fällung; im übrigen zeigt es die gewohnten Gerbstoffrkk.

Versuche. Zur Darst. des Rohgerbstoffs werden 2 kg helles, in kurze Späne zerrissenes Holz mit 100 l $\frac{1}{2}$ %ig. H_2SO_4 während mehrerer Wochen kalt perkoliert. Aus den braunen Auszügen wird der Gerbstoff nebst H_2SO_4 durch Pb-Acetat gefällt, der Nd. mit insgesamt 100 l W. in vielen Portionen dekantiert, durch sehr verd. H_2SO_4 in geringem Überschuß k. zerlegt u. erneut mit Pb-Acetat abgeschieden; dieses Verf. wird 2—3 mal wiederholt. Schließlich wird wieder mit H_2SO_4 zerlegt, vom $PbSO_4$ filtriert, mit Baryt von der H_2SO_4 befreit und mit Ä. während 20 bis 30 Stdn. im Extraktionsapp. erschöpft. — Zur Hydrolyse wurde der Gerbstoff in der 10-fachen Menge $\frac{2}{3}$ %ig. H_2SO_4 2, 4, 12 und mehr Stdn. gekocht. Der dunkle Nd. bestand zu Anfang fast ganz aus Ellagsäure; bei länger erhitzen Proben überwogen huminartige Beimengungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1695—1700. 17/9. [4/4.] Kiel, Univ. München, Akad. d. Wiss.) SONN.

3. Tierchemie.

Gustav Embden und Fritz Laquer, *Über die Chemie des Lactacidogens*. III. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 181; C. 1917. I. 883.) Vff. geben die ausführlichen experimentellen Unterlagen für die früher (l. c.) gemeldeten Ergebnisse. *Darstellung des Lactacidogens*. Die Warmblütermuskulatur wird so rasch als möglich nach dem Tode in einer eisgekühlten Fleischhackmaschine zerkleinert und der Muskelbrei mit dem gleichen Gewicht eisgekühlter 4%ig. HCl 1 Std. kräftig gerührt, wobei das lactacidogenspaltende Ferment zugrunde geht, mit dem gleichen Volumen 5%ig. $HgCl_2$ versetzt, weiter gerührt und über Nacht stehen gelassen. Das Filtrat wird mit H_2S von Hg befreit, der H_2S vertrieben, mit konz. NaOH unter Kühlung bis

zur schwach sauren Rk. u. mit gepulvertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bis zur stark alkal. Rk. versetzt. Die Barytfällung wird nach einigen Stdn. abgesaugt, mit Eisw. ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkal. reagiert, unter Kühlung mit 25%ig. H_2SO_4 versetzt bis zur bleibenden mineral-sauren Rk. zur Entfernung von gel. Mg versetzt man mit neutralem Pb-Acetat, wäscht den Pb-Nd. mit W. u. zers. ihn abermals mit 25%ig. H_2SO_4 . Die Pb freie Lsg. enthält H_3PO_4 , Lactacidogen und eine Nucleinsäure. Die Hauptmenge der letzteren fällt man durch Zugabe des 4–5-fachen Volumens CH_3OH . Das Filtrat wird im Vakuum bei ca. 40° Badtemp. eingengt (auf 100–150 ccm bei Verwendung von 5 kg Muskulatur). Die Fl. wird in Mengen von je 20 ccm mit gepulvertem Na-Acetat versetzt, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird, und für je 20 ccm 1,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, HCl zugefügt und auf 80° erwärmt, worauf nach 30–40 Min. das Osazon des Lactacidogens, $\text{C}_{44}\text{H}_{81}\text{N}_8\text{P}_2\text{O}_{11}$, krystallisiert. Aus h. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Chlf.}$ goldgelbe, zugespitzte Blättchen, oft rosetten- oder garbenartig angeordnet. F. 148° (unkorr.). Ausbeute 3,25 g aus 7 kg Hundemuskel. 0,20 g in 50 ccm CH_3OH drehen im 4 dm-Rohr $-0,56^\circ$. Das Osazon der aus Hefe isolierten Hexosediphosphorsäure zeigte die gleiche Drehung. Aus dem Filtrat der Bleizuckerfällung erhält man mit NH_3 einen Nd, der noch einen Rest von Hexosediphosphorsäure enthält. Das Lactacidogen konnte aus Kaninchen- und Froschmuskeln isoliert werden, jedoch nicht aus menschlichen oder tierischen Leichteilen, die erst einige Stdn. nach dem Tode verarbeitet wurden und aus frischen graviden menschlichen Uteri. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 1–9. 25/3. [6/1.] Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gustav Embden, Ernst Schmitz und Peter Meincke, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Lactacidogengehalt der quergestreiften Muskulatur.* (Vgl. EMBDEN u. LAQUER, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 1; vorst. Ref.) In Übereinstimmung mit früheren Vers. (EMBDEN, GRIESBACH u. SCHMITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 1; C 1915. I. 956) wurde festgestellt, daß in der lebensfrischen Muskulatur ein großer Teil der früher als anorganisch betrachteten H_3PO_4 in Form des Lactacidogens vorhanden ist. Die Fähigkeit dieser Verb., bei Körpertemp. in H_3PO_4 und Milchsäure zu zerfallen, wurde benutzt, um die Menge der Lactacidogen- H_3PO_4 bei Kaninchen und Hunden zu bestimmen. Diese erwies sich bei beiden Tierarten von der Ernährung nur wenig abhängig. Bei ruhenden oder unter Zusatz von Rohrzucker und NaH_2PO_4 gefütterten Kaninchen war sie 0,22% bis fast 0,35% der frischen Muskulatur und ebenso groß oder größer als die Menge der von vornherein vorhandenen anorganischen H_3PO_4 . Bei Phlorrhidzin-hungertieren kam es nur bei schwereren Störungen des Allgemeinbefindens zu einer deutlichen Verminderung der Lactacidogen H_3PO_4 . Bei verschieden gefütterten Ruheshunden war die Menge der Lactacidogen- H_3PO_4 etwas geringer (0,14–0,21%) und stand in demselben Verhältnis zur anorganischen H_3PO_4 wie beim Kaninchen. Durch Muskelarbeit findet unter starker Vermehrung der anorganischen H_3PO_4 eine entsprechende Verminderung der Lactacidogen- H_3PO_4 statt. Bei phloridzinvergifteten Kaninchen läßt sich diese Verminderung schon nach kurzdauernder, erschöpfender, einfacher Muskelarbeit regelmäßig feststellen, bei Hunden wurde sie nur nach Strychninkrämpfen beobachtet. Dieses Verh. steht im Einklang mit der Annahme, daß Kontraktion des quergestreiften Muskels durch Lactacidogenspaltung unter B. von Milchsäure und H_3PO_4 hervorgerufen wird. Das Lactacidogen wird daher als Tätigkeitssubstanz des quergestreiften Muskels bezeichnet. Der dissimilatorischen Lactacidogenspaltung steht die assimilatorische Lactacidogensynthese Kohlenhydrat und H_3PO_4 entgegen und kann in einzelnen Fällen (tetanisierter Froschmuskel) erstere maskieren. Beim n. durchströmten Kaninchenmuskel kommt es durch intensive Muskelarbeit zu einer starken B. von H_3PO_4 mit gleichzeitigem Auftreten von Milchsäure.

Die Best. des Lactacidogens, bezw. der H_3PO_4 erfolgt sofort nach der Herst. des Muskelbreies (Best. A), sowie nach 2-stündiger Digestion bei 40° (Best. B). Aus der Differenz ergibt sich die Menge der gebildeten Lactacidogen- H_3PO_4 . Da im Lactacidogen die H_3PO_4 möglicherweise noch an eine andere Substanz außer Hexose gebunden ist, wird die absol. Lactacidogenmenge nicht berechnet. Die Best. A muß wegen der Zersetzlichkeit des Lactacidogens möglichst rasch in dem unter guter Kühlung zerkleinerten Muskelbrei vorgenommen werden. 80 g desselben werden mit 80 ccm gekühltem W. und je 80 ccm 2%ig. HCl und 5%ig. $HgCl_2$ versetzt. Die Best. B wird mit je 2mal 80 g Muskelbrei ausgeführt. Zu jeder Portion werden 20 ccm gesättigter $NaHCO_3$ gegeben und mit 160 ccm Ringerlsg. (ohne Traubenzucker und $NaHCO_3$) versetzt. Nach 1-, bezw. 2-stdg. Stehen bei 40° wird die Fermentspaltung durch Zusatz von 80 ccm 2%ig. HCl und 80 ccm 5%ig. $HgCl_2$ -Lsg. abgebrochen. In den Filtraten der Hg -Fällung von A und B wird die anorganische H_3PO_4 nach der von EMBDEN, GRIESBACH und SCHMITZ (l. c.) angegebenen Methode bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 10–66. 25/3. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

K. Hasebroek, *Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge. Experimentell am überlebenden Puppenflügel des Nachtfalters Cym. or F. erzeugter Melanismus und dessen Mechanik.* Vf. hat in früheren Arbeiten (vgl. Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130. 253) Indizienbeweise dafür erbracht, daß die in neuerer Zeit aufgetretenen schwarzen Formen von Schmetterlingsarten mit der Entw. der Industriebetriebe u. dem Aufschwung der Großstädte zusammenhängen müssen. Am Puppenflügel des hierfür als besonders beweisend angesehenen tief-schwarzen Eulenspinners, Cym. or F. ab. albigenis Warn. wurden jetzt Verss. über die Entstehung des schwarzen Pigments angestellt, indem die über Violett erfolgende, an Ggw. von O_2 gebundene Ausschwärzung des sich entwickelnden Flügels in wss. Lsgg. von 3,4-Dioxyphenylamin („Dopa“ von BLOCH) u. Tyrosin histologisch verfolgt wurde. Es wurde so im Flügel neben der bei Schmetterlingen schon bekannten Tyrosinase auch Dopaoxydase nachgewiesen. Beide Enzyme fanden sich auch in der Hämolymphe von Puppe und Falter, sowie im Ei und in der Raupe, die Dopaoxydase, die danach als die ursprünglichere angesehen werden muß, stets, während Tyrosinase häufig fehlte; sie fehlte namentlich im Ei und ontsteht erst während der Entw. der Raupe, wahrscheinlich im Blute. — Die „künstliche Melanisierung“ beginnt in den ersten Stadien der Entw. des Flügels an den Schuppenbälgen und zieht von hier aus über die Schuppenwurzeln zum Schuppenkörper. In den Endstadien befällt sie die Schuppenkronen direkt. — Dopa und Tyrosin sind danach als Pigmentvorstufen anzusehen, die, über das zugleich Sauerstoff zuführende Tracheensystem sich verbreitend, in den Schuppen-elementen eine verstärkte Melaninfällung zu liefern vermögen. (Fermentforschung 5. 1–40. 1/9. [25/4.] Hamburg.) SPIEGEL.

W. Biedermann und Amin Rucha, *Fermentstudien.* VIII. Mitteilung. Zur Kenntnis der Wirkungsbedingungen der Amylasen. (VII. vgl. BIEDERMANN, Fermentforschung 4. 359; C. 1920. III. 358.) Nach eingehender Erörterung des gegenwärtigen Standes der Frage, wie die Wrkg. von Enzymen durch H-, OH- und andere Ionen beeinflußt wird, berichten Vf. über Verss., Speicheldiastase unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für die Wirksamkeit der Pankreasdiastase bekannt sind, zur Wrkg. zu bringen. Schon früher war gezeigt worden, daß der hemmende Einfluß einer alkal. Rk. (Diphosphat) durch NaCl überwunden werden kann. Es zeigte sich jetzt, daß die Hemmung um so mehr überwunden werden kann, je größer die Fermentmenge ist, oder, allgemeiner gesagt, je größer die

diastatische Kraft der Fermentlsg. ist. Gleiches läßt sich auch für die Hemmung durch saure Rk. feststellen. — *Malzdiastase* („Maltin“ von MERCK) wurde in ihrer Wirksamkeit durch geringe Mengen Säure (Citronensäure) gefördert u. ertrug auch noch Säuregrade ohne Beeinträchtigung, bei denen Speicheldiastase längst gehemmt wird. (Fermentforschung 5. 56—83. 1.9. [28/6.]) SPIEGEL.

H. C. Sherman und **A. M. Pappenheimer**, *Experimentelle Rachitis bei Ratten. I. Eine Rachitis erzeugende Kost bei weißen Ratten und Verhinderung der Rachitis durch Hinzufügung anorganischer Salze.* (Vgl. SHERMAN, RONSE, ALLEN und WOODS, Journ. Biol. Chem. 48. 503; C. 1921. III. 236.) Man kann bei jungen Ratten Rachitis hervorrufen durch eine Kost, die besteht aus: 95% Mehl, 2,9% Ca-Lactat, 2,0% NaCl, 0,1% Fe-Citrat. Wenn man 0,4% des Ca-Lactats durch sekundäres Ca-Phosphat ersetzt, entsteht keine Rachitis. Die Körper der so ernährten Tiere enthielten deutlich mehr Ca als die rachitischen. (N bei 40 g Körpergewicht 0,3 g Ca; bei der ersten Kostform 0,31 g auf 32—36 g, bei der zweiten Kostform 0,475 g auf 34—38 g.) Bei der zweiten Kostform nimmt das Körpergewicht nicht viel mehr zu als bei den rachitisch gewordenen Tieren. Die Röntgen- und histologische Unters. ergab auch große Unterschiede in der Ca-Ablagerung. — Es ist also das Verhältnis der anorganischen Salze wichtiger für die Entstehung der Rachitis als das Fehlen eines Ions. Damit ist nicht ausgeschlossen, daß nicht auch das Fehlen von Vitaminen Rachitis erzeugen kann. (Journ. exp. Med. 34. 189—98. 1/8. [25/3.] New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

Gustav Embden, **Ednard Grafe** und **Ernst Schmitz**, *Über Steigerung der Leistungsfähigkeit durch Phosphatzufuhr.* (Vgl. EMBDEN, SCHMITZ u. MEINCKE, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 10; C. 1921. III. 1170.) Um zu entscheiden, ob durch Zufuhr von H_2PO_4 die B. von Lactacidogen und damit die muskuläre Leistungsfähigkeit gesteigert werden kann, wurden an verschiedenen Versuchspersonen während verschiedenen langer Zeitperioden 5—7,5 g NaH_2PO_4 verabreicht. Der Einfluß auf die Leistungsfähigkeit wurde am Ergostaten, an Marsch- und sonstigen Arbeitsleistungen verfolgt. Die Verss. sprachen im bejahenden Sinne. Vff. lassen unentschieden, inwieweit die gesteigerte Leistungsfähigkeit einer Beeinflussung des Nervensystems oder der vermehrten B. von Lactacidogen zuzuschreiben ist, halten jedoch für möglich, daß die beobachtete vermehrte Leistungsfähigkeit des Nervensystems in ähnlicher Weise zustande kommt wie die Muskelwrkg., d. h., daß das Nervensystem eine oder mehrere Substanzen enthält, die, im Wesen dem Lactacidogen nicht unähnlich, in naheem ursächlichen Zusammenhang mit der nervösen Tätigkeit unter Freiwerden von anorganischer H_2PO_4 gespalten werden. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß unter dem Einfluß des NaH_2PO_4 ein größerer Anteil der verbrauchten Gesamtenergiemenge als gewöhnlich in mechanische Arbeit übergeführt werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 67—107. 30/3. [6/1.] Frankfurt. Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gustav Embden und **Ednard Grafe**, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf die Phosphorsäureausscheidung.* An zwei jungen und gesunden Männern, an denen in vorangegangenen Unterss. (EMBDEN, GRAFE u. SCHMITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 67; vorst. Ref.) Phosphatzufuhr zu vermehrter Leistungsfähigkeit geführt hatte, zeigte sich umgekehrt Arbeitsleistung bei gleichbleibender Ernährung mit stark gesteigerter H_2PO_4 -Ausscheidung verbunden. Die Steigerung zeigt sich namentlich deutlich, wenn man den Harn in Perioden von wenigen Std. untersucht, und ist bei einer in der Zeit von 3—5 Std. zu schwerer Ermüdung führenden regelmäßigen Ergostatenarbeit während der späteren Periode, am ausgesprochensten. Jedoch kann der Einfluß der Arbeit auch längere Zeit nachwirken und zu beträchtlicher Steigerung der 24-stdg. H_2PO_4 -Menge im Harn führen. Diese Ergebnisse weisen auf die Bedeutung eines ausreichenden H_2PO_4 -Gehaltes der Ernährung bei

starker körperlicher Arbeit hin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113 103—37. 30/3. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Mestrezat und S. Ledebt, *Die kompensatorische Rolle der Chloride in ihren Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung der Körperflüssigkeiten*. Bei Dialysiervers. mit sterilisierten Kollodiumsäckchen, in denen sich destilliertes W. oder 0,5% ig. Salzlg. befindet, gegenüber Serum, fanden Vff. in den Säckchen mehr Cl als im Blutplasma (+ 0,4 bis 0,87 g NaCl pro l). Das gleiche fanden sie bei Einführung dieser Säckchen in die Bauchhöhle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1607—10. 20/6.* Paris) MÜLLER.

Julius Rother und Eugen Szegö, *Über die Beeinflussung der Harnsäureausscheidung durch Röntgenbestrahlung der Thymusdrüse*. Die Bestrahlung führte zu einer erheblichen Vermehrung der Harnsäureausscheidung bei pathologisch vergrößerter Thymus, so daß in der Verfolgung der Ausscheidung vor und nach der Bestrahlung ein Mittel zur Feststellung der Größe dieser Drüse gesehen wird. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 262—69. 18/8. [4/6.] Berlin, II. Med. Klin. der Charité.) SPIEGEL.

Eugen Szegö und Julius Rother, *Über den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Magensaftsekretion*. In therapeutisch in Frage kommenden Dosen bewirken Röntgenstrahlen beim Hunde keine Änderung der Magensaftsekretion, in höheren Funktionssteigerung, kenntlich an Saftmenge u. Labwert, der eine schnell vorübergehende Funktionsverminderung folgt, in noch höheren zunehmende Kachexie, Atrophie der Magenschleimhaut und Verbrennungen der Darmschleimhaut. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 270—88. 18/8. [4/6.] Berlin, II. Med. Klin. der Charité.) SPIEGEL.

Wilhelm Wiechowski, *Weitere Versuche über die Mineralwasserwirkung, speziell die des Karlsbader Wassers*. Die Wrkg. des Karlsbader W. wird in erster Linie durch die Kationen bedingt, während die Anionen verhältnismäßig bedeutungslos sind. Intravenöse Injektionen von Karlsbader W. wurden von Versuchstieren gut vertragen. Obgleich das Karlsbader W. dem Blut gegenüber hypotonisch ist, ist es befähigt, die Tätigkeit des überlebenden Froschherzens sicherzustellen, und übt auf den überlebenden Uterus und Darm nur eine unbedeutende tonussteigernde Wrkg. aus. An roten Blutkörperchen geprüft, erwies sich seine hämolyisierende Fähigkeit geringer, als man nach seiner Ionenkonz. annehmen konnte. Vf. empfiehlt die intravenöse Anwendung des Karlsbader W. auch beim Menschen. (Wien. med. Wochschr. 71. 1487—91. 20/8. Prag.) BORINSKI.

Carl Nielsen und John A. Higgins, *Beobachtungen über die Pharmakologie einiger Benzylester*. Durch intravenöse Einspritzung von *Benzoesäure* oder *Zimtsäurebenzylester* in 5% ig. Emulsion werden die n. Darmkontraktionen (beobachtet an Hunden in situ) vermindert. Der Zimtsäureester ist mindestens doppelt so wirksam wie der Ester der Benzoesäure; umgekehrt ist die blutdrucksenkende Wrkg. eher bei dem letzteren etwas stärker. Die Allgemeingiftigkeit des Zimtsäureesters ist nicht groß; ein kleiner Hund hat etwa 15 g per os ohne Schaden vertragen. (Journ. of laborat. and clin. med. 6. 388—92. Chicago, ABBOTT Lab.) WIELAND.**

Eduardo Filippi, *Über Salbrantin. Ein Beitrag zur genauen Kenntnis des Verhaltens der aromatischen Halogenverbindungen im Organismus*. Salbrantin ist ein bromiertes Salicylantipyrin und stellt ein mikrokrySTALLINISCHES, weißes Pulver, ll. in W., dar. Die Giftigkeit ist sehr gering, Hunde werden durch Eingabe von 1,2—1,3 g pro Kilo getötet, Kaninchen durch 1 g pro Kilo. Verteilt man diese Menge in kleinen Dosen über 24 Stdn, sogar mehrere Tage hindurch, beobachtet man keine toxische Wrkgg. Das Mittel erzeugt bei den genannten Tieren Somnolenz, ohne beim Hunde einen Brechreiz auszuüben. Das Präparat wird im Organismus vollständig zerstört; das gesamte Brom läßt sich im Urin als anorganisch

gebunden nachweisen. Die Substanz verhält sich also nicht wie Salicylsäure, sondern wie ein wahres bromiertes Antipyrin. Ebenso verhält die sich *m,m*-Dibromsalicylsäure, $C_6H_3(COOH)(OH)^2(Br)_2^{8,9}$, vom F. 223°, und die *m*-Chlorjodsalicylsäure, $C_6H_3(COOH)(OH)^2(J)(Cl)^5$, vom F. 224°, während die *m,m*-Dijodsalicylsäure, $C_6H_3(COOH)(OH)^2(J_2)^{9,5}$, infolge ihres hohen At.-Gew. nicht zerstört wird, obgleich auch sie mit einer gewissen Leichtigkeit Jod abspaltet. Dieses abweichende Verh. des Salbrantins und insbesondere der *m,m*-Dibromsalicylsäure schreibt der Vf. dem in para-Stellung zur OH Gruppe befindlichen Halogenatom zu. (Arch. Pharmacologia experim. 30. 113—26. 15/10. 1920. Camerino, Pharmak. Inst. d. Univ.) OHLE.

A. Bornstein und Robert Vogel, *Die Wirkung des Pilocarpins auf die Blutzusammensetzung*. Pilocarpin erzeugt bei Hunden eine beträchtliche Bluteindickung infolge Wasserverschiebung innerhalb des Körpers, gleichzeitig Hyperglykämie und Leukocytose. Alles dies wird durch Milzexstirpation nicht beeinflusst. Atropin dagegen wirkt in jeder Hinsicht antagonistisch. (Biochem. Ztschr. 118. 1—14. 27/6. [1/3.] Hamburg, Pharmak. Inst. St. Georg.) MÜLLER.

Hanns Löhr, *Die Beeinflussung des Agglutinintiters bei Typhus abdominalis durch unspezifische Reize*. Nach Injektion unspezifischer Reizkörper kommt es bei schweren Typhen mit hohem Fieber zu Ausschwemmung von Agglutininen innerhalb der ersten 2—3 Stdn., dann aber wieder zu niedrigem Agglutinintiter, während bei Rekonvaleszenten und Bacillenträgern dem starken Anstiege zwar auch ein geringer Abfall des Titers folgt, dieser aber während der folgenden Tage erheblich über der Ausgangszahl bleibt. Intravenöse Anwendung ist allen anderen bzgl. Schnelligkeit der Wirkg. überlegen, intracutane in dieser und auch in qualitativer Beziehung am wenigsten wirksam. Über die Wertigkeit verschiedener Eiweißstoffe als Reizkörper läßt sich kein sicherer Vergleich ziehen. Nicht eiweißartige Stoffe (Organextrakte, kolloidale Metalle) wirken erst später, da durch sie erst sekundär infolge parenteralem Abbaues von arteigenem Eiweiß reizfähige Spaltprodd. entstehen müssen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 57—65. 18/8. [10/5.] Kiel, Med. Univ.-Klinik.) SPIEGEL.

A. Frisch und W. Starlinger, *Chemisch-physikalische Blutuntersuchungen zur Frage der Protoplasmaaktivierung*. Als Protoplasmaaktivierung hat WEICHARDT die durch parenterale Zufuhr verschiedener körperfremder Eiweißstoffe hervorgerufene Reaktionsänderung des Organismus im Sinne einer allgemeinen Leistungssteigerung bezeichnet. Vf. gelangten durch Unterss. über Blutgerinnung zu der Auffassung, daß das Wesen dieser „Aktivierung“ nicht in Anspornung der Zellen zu vermehrter Tätigkeit besteht, sondern durch einen Zellzerfall bedingt ist. Daß dabei die Leistungsfähigkeit des Gesamtorganismus gesteigert wird, erklären sie so, daß von dem Zerfall vorwiegend die minderwertigen, in ihrer Widerstandskraft bereits geschwächten Zellen betroffen werden, wodurch u. a. die Regeneration frischer, junger Zellen angeregt wird. Spezifische und unspezifische Eiweißkörper, Röntgenstrahlung und Diathermie können die „Protoplasmaaktivierung“, wie sie sich in den Eigenschaften des Blutes spiegelt, in prinzipiell gleicher Weise hervorrufen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 142—58. 18/8. [30/5.] Wien, II. Med. Univ.-Klinik.) SP.

C. A. Mills, Gerard Raap und D. E. Jackson, *Mitteilung über den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften von Gewebsextrakten, Blut zur Gerinnung zu bringen, und derjenigen, glatte Muskulatur zur Kontraktion zu veranlassen*. (Vgl. MILLS, Journ. Biol. Chem. 46. 135. 167; C. 1921 III. 369.) Es scheint, als ob durch den Gerinnungsvorgang ein Stoff im Blute gebildet oder in Freiheit gesetzt wird (Histamin oder nahe verwandte Substanz?), der glatte Muskeln erregt. (Journ. of laborat. and clin. med. 6. 374—88. Cincinnati [Ohio], Univ. of Cincinnati med. School; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 434—35. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Bernh. Frowein, *Über den Einfluß des Thyreoidins auf die Blutviscosität und Serunkonzentration bei Gesunden*. Wie nach DEUSCH (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134. 342. Vgl. auch Münch. med. Wchsehr. 68. 297; C. 1921. III. 70) bei Myxödem, ruft auch bei Gesunden Thyreoidin, längere Zeit zugeführt, Abnahme der Konz. des Serums hervor. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 162—65. 18/8. [4,6.] Rostock, Medizin. Poliklinik.) SPIEGEL.

Paul Schenk, *Über das Vorkommen von Organextraktglykosurien*. Vf. kommt mit den verschiedenen eiweiß- und lipidfreien Organextrakten der Chem. Werke Grenzach und der Chem. Fabrik QUEISSER & Co. bei Hauden unter intramuskulärer Anwendung keine Glykosurien erzeugen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 208 bis 213. 18/8. [10/6.] Marburg, Med. Poliklinik d. Univ.) SPIEGEL.

F. Golla, *Luminal in Vergleich zu Brom bei Epilepsie*. Von 125 Fällen von Epilepsie wurden 36 durch langdauernde Behandlung mit Luminal weder gebessert, noch verschlechtert. Die übrigen besserten sich durch Luminal mehr als durch Brom. Besonders günstig wirkte Luminal bei Erkrankungen mit häufigen Anfällen. Es wurden täglich etwa 0,4 g des Na Salzes gegeben und dabei keine Zeichen von Gewöhnung oder von Abstinenzerscheinungen beobachtet, wenn auch nach den ersten zwei Monaten die Anfälle etwas an Zahl zunahmen. (Brit. Medical Journal 1921. II. 320—21. 27/8. London, St. Georg und Mayda-Vale Hosp.) MÜLLER.

E. Knauer und H. Zacherl, *Die mit der Preglschen Jodlösung seit Oktober 1919 in der Grazer geburtshilflich-gynäkologischen Klinik gesammelten Erfahrungen*. Bericht über günstige Erfahrungen mit der PREGLSchen Lsg. bei akuter und chronischer Cystitis, den verschiedensten Formen der Blasenentzündung, eitrigen Adnextumoren, weiblicher Gonorrhoe, Wundbehandlung usw. (Wien. klin. Wchsehr. 34. 399—400. 18/8. 416—18. 25/8. Graz, Univ.-Frauenklin.) BORINSKI.

G. Archibald Reid, *Die Behandlung einer akuten Toxämie*. Mischung von 0,6 g Aspirin, 0,3 g Pheracetin und 0,3 g Pulv. Ipecacuanhae erzeugt die Erscheinungen einer Krise ohne Herz- und Atemstörungen. Die Infektionskrankheit (Pneumonie, Diphtherie, Masern u. a.) wird dadurch günstig beeinflußt. (Brit. Medical Journal 1921. II. 835—36. Southsea.) MÜLLER.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

J. de Meyer, *Verschiedene Quellen der elektrischen Ströme der Muskelsysteme*. Vf. steht auf dem Standpunkte, daß im quergestreiften Muskel zwei verschiedene Arten von Tätigkeit sich entwickeln können; die eine ist auf die Fibrillen, die andere auf das Sarkoplasma zu beziehen. Die gewöhnlich beschriebenen Aktionsströme sind nicht die einzigen elektrischen Ströme, die von dem Muskel erzeugt werden können. Man findet neben den kurzen Stromstößen auch noch längere Wellen. Worauf diese zu beziehen sind, wird in späteren Arbeiten gezeigt werden. (Arch. internat. de Physiol. 16. 44—57. Bruxelles, Inst. de Physiol. SOLVAY.) HOFFMANN.**

J. v. Kries, *Bemerkungen zur Theorie der Muskeltätigkeit*. Kritische Besprechung der aus den neueren Theorien sich ergebenden Anschauungen über die chemischen, energetischen und mechanischen Vorgänge am Muskel. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 66—96. 10/9. [17/4.] Freiburg i. B., Physiol. Inst.) SPIEGEL.

F. J. Nattrass und J. S. Sharpe, *Jugendliche Tetanie und ihre Beziehungen zu Guanidin*. Die Erscheinungen der nach Entfernung der Nebenschilddrüsen auftretenden Tetanie und der idiopathischen Tetanie der Kinder sind sehr ähnliche. Bei beiden findet man vermehrte Ausscheidung von Guanidin im Harn und Kot, bei kreatinfreier Kost pro Tag im Harn 305, im Kot 17 mg, im ganzen pro kg Körpergewicht 6,7 mg. Das Guanidin kommt vornehmlich als Dimethylguanidin zur Ausscheidung. Fleischfreie Kost bewirkt anfangs, aber nicht dauernd Vermin-

derung der Anfälle; immerhin werden sie seltener und schwächer. Parathyroid-tabletten sind unwirksam. (Brit. Medical Journ. 1921. II. 238—39. 13/8. Glasgow, Kinderhosp.; Physiol. Inst.) MÜLLER.

R. Pollitzer, *Die Magensekretion beim noch nüchternen Neugeborenen*. Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Lababscheidung beginnt schon vor der Geburt, wahrscheinlich zum Teil durch verschlucktes Fruchtwasser veranlaßt. — 2. Freie HCl, unmittelbar nach der Geburt meist nicht nachweisbar, wird sehr bald nach dieser ausgeschieden, erreicht nach ca. 12 Stdn. durchschnittlich 1—2⁰/₁₀₀. — 3. Bei Frühgeburten bestehen dieselben Verhältnisse. — 4. Der Magen enthält unmittelbar nach der Geburt stets etwas Fl. (Pediatria 29. 253—59. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 8. 421—22. Ref. ASCHENHEIM.) SPIEGEL.

R. Rosemann, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung*. VIII. Mitteilung. *Die Bedeutung der Chlorverarmung des Körpers für die Magensaftsekretion*. (VII. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 169. 188; C. 1918. I. 287.) Vf. kritisiert die Arbeit von TAKATA (Tôhoku Journ. of exp. med. 1. 354; C. 1921. I. 510) und legt dar, daß bei richtiger Betrachtung der Verhältnisse der Widerspruch zwischen den Versuchsergebnissen TAKATAS u. denen früherer Untersucher, besonders auch des Vfs. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 208; C. 1911. II. 1359) verschwindet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 1—11. 10/9. [4/4.] Münster, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

M. Leist, *Über Labwirkung des Duodenalsaftes*. Im Duodenalsaft des Menschen konnte Labwrkg festgestellt werden. 0,5 cem Duodenalsaft labten 5 cem frischer Milch im Brutschrank innerhalb ca. 30 Minuten 0,1, 0,01 cem Duodenalsaft labten 5 cem frischer Milch im Brutschrank innerhalb ca. 1—2 Stdn., oft später. 0,001 cem Duodenalsaft ließ gegenüber der Kontrolle keinen Unterschied in der Gerinnungszeit erkennen. Zusatz von CaCl₂ beschleunigt die Milchkoagulation durch den Duodenalsaft. Trypsin- und Labwrkg. des Duodenalsaftes gehen nicht vollständig parallel. (Wien. klin. Wchschr. 34. 400—2. 18/8.) BORINSKI.

Frederick T. Lord und Robert N. Nye, *Untersuchungen über das pneumonische Exsudat*. I. *Wirkung von Aufbewahrung, Temperatur, Dialyse und Salzkonzentration auf das Enzym in der pneumonischen Lunge*. Das im pneumonischen Lungenexsudat enthaltene Enzym bleibt noch bei Aufbewahrung nach 18 Monaten wirksam, ebenso nach Erhitzen auf 65° während 1 Stde. Es wird inaktiviert durch 1 Stde. Erhitzen auf 75°. Das Enzym ist nicht dialysierbar, mit NaCl bis 32 mal n. gemischt, bleibt es wirksam. (Journ. exp. Med. 34. 199—200. 1/8. [28/3.] Boston [Mass.], General Hosp.) MÜLLER.

Frederick T. Lord und Robert N. Nye, *Untersuchungen über das pneumonische Exsudat*. II. *Das Vorhandensein von Enzymen und Antienzymen in der pneumonischen Lunge*. *Lokales Ferment-Antifermentgleichgewicht*. (I. vgl. Journ. exp. Med. 34. 199; vorst. Ref.) Eitriges ausgehustetes Sputum und Lungenexsudat der Leiche von Spätstadien bei lobärer Pneumonie lösen Löfflerserum, dagegen nicht Zellmaterial aus der pneumonischen Lunge in den Frühstadien der Erkrankung, wenn es nicht mit NaCl-Lsg. ausgewaschen ist. Mischungen dieses gewaschenen Zellmaterials, das also allein autolytisch, mit n. Menschenserum, löst Löfflerserum nicht, vorausgesetzt, daß die Menge des Zellmaterials weniger als 1 Teil auf ungefähr 3 Teile Serum beträgt. (Journ. exp. Med. 34. 201—5. 1/8. [28/3.] Boston [Mass.], General Hosp.) MÜLLER.

Frederick T. Lord und Robert N. Nye, *Untersuchungen über das pneumonische Exsudat*. III. *Anwesenheit großer Mengen spezifischen Antigens im pneumonischen Exsudat*. (II. Vgl. Journ. exp. Med. 34. 201; vorst. Ref.) Man findet bei durch bestimmte Typen von Pneumokokken hervorgerufener lobärer Pneumonie eine spezifische Präcipitink. bei Vermischen des Exsudats mit dem entsprechenden

Antipneumokokkenserum. ($\frac{1}{2}$, Stde. bei 37°) (Journ. exp. Med. 34. 207—9. 1/8. [28/3] Boston [Mass.], General Hosp.) MÜLLER.

Frederick T. Lord und Robert N. Nye, *Untersuchungen über das pneumonische Exsudat. IV. Anwesenheit einer löslichen Substanz in der pneumonischen Lunge, die die Agglutination durch homologes Serum hemmt.* (III. Vgl. Journ. exp. Med. 34. 207; vorst. Ref.) In pneumonischen Exsudaten von Erkrankungen durch bestimmte Typen von Pneumokokken findet man entweder sehr wenig oder kein spezifisches Agglutinin für den betreffenden Stamm, dagegen geben durch Zentrifugieren des Exsudats gewonnene Suspensionen von Pneumokokken positive Agglutination in Verd. von 1 Teil Suspension auf 2 Teile Fl. Die Pneumonielunge enthält also eine l. Substanz, welche die Agglutination hemmt. (Journ. exp. Med. 34. 211—16. 1/8. [28/3.] Boston [Mass.], General Hosp.) MÜLLER.

P. Nolf, *Die Wirkung des Chloroforms auf die Gerinnung des Blutplasmas der Vögel.* Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist bereits früher in Kürze (C. r. soc. de biologie 83. 588. 651. 1573. 84. 273. 85. 268; C. 1920. III. 110. 1921. I. 339. 587. III. 573) mitgeteilt. Aus den Einzelheiten der jetzt ausführlicher dargestellten Verss. geht hervor, daß um so mehr *Thrombin* auftritt, je vollständiger das *Antithrombosin* verbraucht wurde. Man wird daher das Antithrombosin nicht mehr lediglich als Neutralisationsmittel für das Thrombin betrachten dürfen, sondern an seine Beteiligung bei B. des Thrombins denken müssen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 71—99. 5/2.*) SPIEGEL.

Ludwig Fuhrmann und Bruno Kisch, *Vergleichende Blutuntersuchungen bei Mutter und Neugeborenem. Beobachtungen über Oberflächenspannung des Serums und Hämolyse.* Blut Neugeborener gerinnt langsamer u. schlechter als das mütterliche; sein Serum ist meist von charakteristischer Orangefarbe, während dasjenige der Gebärenden fast stets deutliche grüngelbe Fluoreszenz hat. Die Oberflächenspannung ist bei foetalem Serum in der Norm wesentlich niedriger als beim mütterlichen, das Serum eklampischer Mütter zeigt aber den gleichen Oberflächenspannungswert wie das ihrer Neugeborenen. Bei Hämolyse durch Alkalisalze verhielten sich die Blutkörperchen von Müttern und Neugeborenen bzgl. des Wirksamkeitsverhältnisses verschiedener Ionen gleich. (Ztschr. f. ges. exp. Medizin 24. 84—95. 18/8. [27/5.] Köln, Path.-physiol. Inst. d. Univ.; Provinzialhebammenlehranst.) SPIEGEL.

Richard Fischer und Leopold Weinstein, *Ein Beitrag zur Therapie der tiefen Trichophyten mit besonderer Berücksichtigung der kombinierten Behandlungsmethoden (Trichophytin-Urotropin).* Vff. berichten über günstige Erfolge bei Kombination des Urotropins mit spezifischer Vaccine, besonders bei tiefen, subakuten Knoten, trichophytischen Follikulitiden und Perifollikulitiden. (Wien. med. Wchschr. 71. 1456—59. 13/8.) BORINSKI.

L. Löhner, *Refraktometrische Untersuchungen über proteolytische Abwehrfermente nach Seruminjektionen.* Nach intraperitonealer Injektion von nativem Serum, Serumkoagulaten u. Serumtrockenproteinen, die in Anlehnung an das Verf. PREGS zur Gewinnung von Organtrockenproteinen (Fermentforschung I. 10; C. 1915. I. 920) hergestellt waren, konnten bei Kaninchen spezifische oder unspezifische Abwehrfermente auf refraktometrischem nicht Wege nachgewiesen werden, während die Präcipitink. deutlich positiv ausfiel. (Fermentforschung 5. 41—55. 1/9. [16/5.] Graz, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Fortgesetzte Studien über das Wesen der sog. Abderhaldenschen Reaktion.* (Vgl. Fermentforschung 4. 338; C. 1921. III. 333.) Placentaerweiß erlitt in Schwangerenserum Gewichtsverlust, in Serum Nichtschwangerer nicht. Es wurden ferner unter vielen Vorsichtsmaßregeln die u. Mk. sichtbaren Veränderungen von Placentaschnitten verfolgt. Solche traten mit Schwangerenserum bei 37° auf, mit n. Serum nicht. Verss., durch nachträgliche Färbung der Gewebe

festzustellen, welche Art von Gewebe besonders verändert wurde, haben noch nicht zu einwandfreien Ergebnissen geführt. Es darf nach den bisherigen Ergebnissen wohl als sicher angenommen werden, daß bei der sog. **ABDERHALDENSchen** Rk. Abbauvorgänge eine bedeutsame Rolle spielen; ob sie allein oder neben anderen Vorgängen in Frage kommen, bleibt noch zu entscheiden. (Fermentforschung 5. 84 bis 88. 3 Tafeln. 1/9. [12/7.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Fræderick M. Allen, *Experimentelle Studien über Diabetes*. Serie II. *Die innere Pankreasfunktion in Beziehung zu Körpergewicht und Stoffwechsl.* IV. *Pankreaskachexie*. (Vgl. Am. Journ. of the med. sciences 161. 16; C. 1921. III. 743; Amer. Journ. Physiol. 54. 375ff.; C. 1921. I. 750. 751.) Vergleichung der Kachexie und Asthenie, sowie der diabetischen Gangrän bei pankreasextirpierten Hunden und beim Menschen mit schwerem Diabetes. Beim Pankreasrud wird beides wahrscheinlich durch ein fehlendes inneres Sekret verursacht, nicht durch Unterernährung oder Glykosurie. (Am. Journ. of the med. sciences 161. 350—64. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER, Inst. f. med. research.) LESSER.**

Earl D. Osborne, *Jod in der Rückenmarksflüssigkeit mit besonderer Berücksichtigung der Jodidtherapie*. In der Rückenmarksfl. läßt sich J nach dem Verf. von **KENDALL** (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 894; C. 1912. II. 953) zu durchschnittlich 0,018 mg in 100 cem nachweisen, auf Zufuhr von KJ (oral oder rectal) vermehrt, nach intravenöser Injektion von Jodalkalien wesentlich vermehrt. Meningitisch affizierte Hirnhäute scheinen für J leichter durchlässig, und neurosyphilitisches Gewebe scheint mehr J aufzunehmen als n. Nervengewebe. (Journ. of the Am. med. assoc. 76. 1384—86; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 505. Ref. **OPPENHEIMER**.) SPIEGEL.

G. N. Stewart, *Nebenniereninsuffizienz*. Vf. kritisiert auf Grund seiner eigenen Erfahrungen die vielfach herrschenden Ansichten über die Bedeutung einer angeblichen Nebenniereninsuffizienz für pathologische Erscheinungen. (Endocrinology 5. 283—306; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 455—56. Ref. **WIELAND**.) SP.

6. Agrikulturchemie.

E. H. Robinson, *Untersuchungen saurer Böden: I. Eine Studie über den basischen Austausch zwischen Bodenteilen und Salzlösungen*. Die Unterss. wurden vorgenommen, um die Ursache des verschiedenen Einflusses von Kalkbehandlung auf verschiedene saure Böden von Westoregon zu ergründen. Bei der Einw. verschiedener Salze auf mechanisch getrennte Bodenteile ergab sich, daß Salze organischer Säuren (Essigsäure) eine höhere Acidität herbeiführen als diejenigen anorganischer. Ihre Lsgg. verlieren bei Berührung mit dem Boden an Salzgehalt, während die Lsgg. anorganischer Salze an Gehalt zunehmen und bei Titration mit NaOH Al(OH)₃ meist auch Fe(OH)₃ ausfallen lassen. Die Erhöhung der Acidität durch anorganische Salze wird durch Austausch von K und Na gegen Al und Fe des Bodens herbeigeführt, diejenige durch Ca-Acetat durch Austausch von Ca gegen H. (Soil science 11. 353—62; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 408—9. Ref. **GARTENSCHLÄGER**.) SPIEGEL.

E. H. Robinson und **D. E. Bullis**, *Untersuchungen saurer Böden: II. Änderungen in den sauren Böden zugesetzten Calciumverbindungen*. (I. vgl. **ROBINSON**, Soil science 11. 353; vorst. Ref.) Mit CaO oder CaCO₃ behandelte Böden waren nach 1 Jahr sämtlich alkalisch. Das aus den Zusätzen unter den atmosphärischen Einflüssen zurückgehaltene Ca war hauptsächlich mit dem Humus und den leicht zersetzbaren Silicaten verbunden. Die Hauptmenge des im sauren Boden vorhandenen Ca, die nicht auf Kalkbehandlung reagiert, ist als schwer zersetzbares Silicat gebunden. (Soil science 11. 363—67; Ber. ges. Physiol. 8. 410. Ref. **GARTENSCHLÄGER**.) SPIEGEL.

L. Pierron, *Können wir das Kupfer in den Brühen gegen Kryptogamen (Bouillies anticryptogamiques) fortlassen?* Vf. berichtet über eine in der Revue de Viticulture veröffentlichte Theorie von VILLEDIEU, die sich mit den Bordelaiser Brühen beschäftigt. Die Brühe muß alkal. oder sauer sein, sie muß vollständig auf dem Pflanzenblatt haften. Das Kupfer ist nicht notwendig, es hat nur eine mechanische Wrkg. und kann deshalb durch andere Substanzen ersetzt werden. Das Bespritzen nur mit Kalk allein gibt eine sehr spröde Haut auf den Weinblättern, die leicht abspringt; Kupferzusatz dagegen verursacht einen fein verteilten, elastischen Überzug, der den wirkeamen Kalk außerordentlich fest auf dem Blatt hält. Diese Eigenschaft des teuren CuSO_4 hat auch das billigere $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Die VILLEDIEUSche Brühe besteht aus 5 kg feingepulvertem Kalk und 1—1,5 kg Aluminiumsulfat auf 1 hl W. Das $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wird in einem Teil des W. gelöst, der Kalk wird mit dem anderen Teil gelöscht, und beide Fl. werden vereinigt. — EMILE GAUTIER weist in einer Kritik der Resultate VILLEDIEUS darauf hin, daß dieser seine Verss. mit dem Befall der Kartoffel angestellt hat, hofft aber, daß beim Weinstockbefall ebenso gute Resultate erzielt werden. (Rev. chimie ind. 30. 180—82. Juni.) RAMMSTEDT.

F. Bibliographie.

- Abendroth, R., Das bibliographische System der Naturgeschichte u. der Medizin, mit Einschluß der allgemeinen Naturwissenschaft. Nach den Fachkatalogen der Universitätsbibliothek zu Leipzig dargestellt, historisch-kritisch eingeleitet und erläutert. 2 Teile mit Sachregister. Neue Ausgabe. Leipzig 1921. 8. 151 u. 230 SS. Inlandspreis Mark 30, Auslandspreis Mark 60.
- André, K., Geologie in Tabellen für Studierende der Geologie, Mineralogie und des Bergfachs, der Geographie u. der Landwirtschaft. (In 3 Teilen.) Teil 1. Berlin 1921. 8. XV u. 96 SS. mit 9 Figg. Mark 15.
- Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 15. Auflage. Braunschweig 1921. 8. XX u. 696 SS. mit Figg. Mark 36.
- Biddulph-Smith, Th., Coke-oven and by-product works Chemistry. London 1921. 8. (21 s.)
- Blochmann, R., Anleitung zur Darstellung chemischer anorganischer Präparate für Chemiker u. Pharmazeuten. 3. unveränderte Auflage. (Anastatischer Neudruck 1911.) Berlin 1921. 8. VIII u. 96 SS. Pappband. Mark 15.
- Bruni, G., *Chimica generale*. Milano 1921. 8. XII e 240 pg. con 72 figure. (L. 25.)
- Burgess, F. a. o., *Applied electrochemistry and metallurgy*. Chicago 1921. 8. (Doll. 2,50.)
- Cavendish, Henry, *The scientific Papers*. From the published Papers and the CAVENDISH Manuscripts in the possession of the Duke of Devonshire. (In 2 volumes.) Volume I: The Electrical Researches. Edited by J. C. Maxwell, revised by J. Larmor. Volume II: Chemical and Dynamical. Edited by E. Thorpe, with contributions by CH. CRÉE, W. DYSON, A. GEIKIE a. J. LARMOR. Cambridge 1921. roy. 8. (I) XXVIII a. 452 pg. w. Portrait a. 11 fascimiles. (II) XII a. 496 pg. w. 7 plates. (£ 6.)
- Dannemann, F., Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. 2. vermehrte Auflage (in 4 Bänden). Band 2: Von GALILEI bis Mitte des 18. Jahrhunderts. Leipzig 1921. gr. 8. X u. 508 SS. mit Titelbild von GALILEI u. 132 Textabbildungen. Mark 75.
- Dahms, A., Grundzüge der Bergwirtschaftslehre. 2. durchgesehene Auflage. Luckaa, S. A., 1921. 8. 72 SS. Mark 6.
- Desgrez, *Précis de chimie médicale*. Paris 1921. 8. (Fr. 25.)
- Ehringhaus, A., *Das Mikroskop, seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine*

- Anwendung. Leipzig (Aus Natur und Geisteswelt, Band 678) 1921. kl. 8. 121 SS. mit 75 Figg. Gebunden. Mark 7,70.
- Festschrift der Kaiser WILHELM-Gesellschaft für Förderung der Wissenschaften.** Zu ihrem zehnjährigen Jubiläum dargebracht von ihren Instituten. Berlin 1921. gr. 8. IV u. 282 SS. mit 1 Tafel u. 19 Abbildungen. Mark 100.
- Mit 33 naturwissenschaftlichen Beiträgen von E. ABDERHALDEN, M. BIELSCHOWSKY, A. EINSTEIN, R. GOLDSCHMIDT, O. HERZOG, C. NEUBERG, M. RUBNER, O. WARBURG, A. VON WASSERMANN a. a.
- Van der Haar, W.,** Anleitung zum Nachweis, zur Trennung u. Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide u. Aldehydsäuren (l-Arabinose, d-Xylose, l-Rhamnose, Fucose, d-Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, d-Fructose, d-Glucuronsäure, d-Galakturonsäure u. Aldehydschleimsäure) nach experimentellen Untersuchungen. Berlin 1921. 8. 330 SS. mit 14 Figg. und 10 Tabellen. Mark 64.
- Halbfass, W.,** Grundlagen der Wasserwirtschaft Berlin 1921. gr. 8. VIII und 154 SS. Mark 32.
- Inhalt: Wasserhaushalt der Erde, Niederschläge, Talsperren, Wasserversorgung, Fischerei, Schifffahrt usw.
- Harrow, B.,** Eminent Chemists of our time. London 1921. 8. (9 s.)
- Hart, E.,** A text-book of chemical Engineering. Easton, Pa., 1921. 8. (Doll. 4.)
- Schlick, M.,** Allgemeine Erkenntnislehre. Berlin (Naturwissenschaftliche Monographien, Band I) 1921. gr. 8. IX u. 346 SS. Mark 36.
- Smith, A.,** Einführung in die allgemeine u. anorganische Chemie auf elementarer Grundlage. Deutsche Bearbeitung von E. Stern. Mit einem Vorwort von F. HABER. 4. Auflage. Überarbeitet von J. D'Ans. Neudruck. Karlsruhe i. B. 1920. 8. XVI u. 712 SS. mit 115 Figg. Gebunden. Mark 40.
- Spiers, S.,** The Microscope, its design, construction and application. London 1921. 8. (21 s.)
- Thatcher, W.,** The Chemistry of plant life. New York 1921. 8. (Doll. 3.)
- Truffi, F.,** Merceologia. Prodotti chimici organici. Padova 1921. 8. (L. 8.)
- Tschermak, G.,** und **Becke, F.,** Lehrbuch der Mineralogie. 8. vermehrte Auflage. Wien 1921. gr. 8. XII u. 751 SS. mit 977 Abbildungen und 2 Farbentafeln. Mark 52.
- Tschirch, A.,** Handbuch der Pharmakognosie. Band III. Lieferung 1. Leipzig 1921. 64 SS. mit 1 Tafel u. Abbildungen. Mark 10.
- Wird in etwa 20 Lieferungen erscheinen. Preis jeder Lieferung Mark 10.
- Vannetti, S.,** Chimica organica. Padova 1921. 8. (L. 16.)
- Weyl, Die Methoden der organischen Chemie.** 2., umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von J. Houben. (In etwa 4 Bänden.) Band I. Lex. 8. 1152 SS. mit 732 Abbildungen u. 1 Tafel. Inlandspreis Mark 210, Auslandspreis Mark 420.
- Wiechert, E.,** Der Äther im Weltbild der Physik. Eine Begründung der Notwendigkeit der Äthervorstellung für die Physik mit besonderer Berücksichtigung des Gedankenkreises der Relativitätstheorie. Berlin 1921. Mark 4.
- Wiegner, G.,** Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung. 2. Auflage (unveränderter Abdruck). Dresden 1921. gr. 8. 98 SS. mit 10 Figuren. Mark 18.
- Zellstoff und Papier.** Fortsetzung der Zellstoffchemischen Abhandlungen. Herausgeber: G. Schwalbe und S. Ferenczi. Berlin. 4. Mit Abbildungen. — Jahrgang 1: 1921—1922 (12 Nrn.). Mark 48.