

# Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 21.

23. November.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**R. Gottlieb**, *Oswald Schmiedeberg*. Nachruf für den am 12. Juli verstorbenen Pharmakologen. (Münch. med. Wchschr. 68. 1119—21. 2/9. Heidelberg.) **BORINSKI**.

**Fritz Kerner**, *Zur Erinnerung an Guido Stache*. Nachruf auf den ehemaligen Direktor der Wiener geologischen Reichsanstalt. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 71. 85—100. Juli.) **SPANGENBERG**.

**Hofrat Dr. Gustav Adolf Koch** †. Emer. Professor der Geologie u. Mineralogie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien. Nachruf u. Verzeichnis von Publikationen. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1921. 97—100. Juli-Aug.) **SPANGENBERG**.

**M. Hannik**, *Vorlesungsversuch: Oxydation von Ferrosalzen durch rotes Blutlaugensalz*. Der Nachweis von Ferriferrocyanid in *Turnbullsblau* durch B. von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit  $\text{NaOH}$  ist nicht beweisend, weil  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  durch Oxydation in alkal. Umgebung entstehen kann. Besser ist folgende Probe: 10 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$  werden in 10 g W. gel., dann 20 mg  $\text{FeSO}_4$ -Pulver eingestreut, wobei Fl. farblos bleibt, dann 20 mg  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -pulver zugefügt, wodurch Fl. sofort die blutrote Farbe von  $\text{Fe}(\text{CNS})_2$  annimmt und durch Ausgießen in W. spontan in Blau übergeht, woran Ausführungen über das Massenwirkungsgesetz anzuknüpfen sind. (Chem. Weekblad 18. 522. 17/9. [19/7.] **HELMOND**.) **GROSZFELD**.

**R. Feulgen**, *Hydrieren von Ölsäure zu Stearinsäure*. (Vorlesungsversuch.) Genaue Beschreibung eines Vers., in welchem innerhalb wenigen Minuten 1 g Ölsäure, gel. in 10 g Eg. bei Ggw. von 0,1 g Pt-Mohr katalytisch hydriert u. isoliert werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 1—3. 30/4. 1921. [21/9. 1920.] **GIEßEN**, **Physiol. Inst. der Univ.**) **GUGGENHEIM**.

**Ruby Rivers Murray**, *Anomale Adsorption von Filtrierpapier*. Es wird der Befund von **EVANS** (Journ. Physical Chem. 10. 290; C. 1906. II. 394) nachgeprüft, daß die Adsorption von  $\text{HCl}$  an Filtrierpapier mit steigender Salzsäurekonz. über ein Maximum zu 0 herabsinke. Es werden 5 g Filtrierpapierschnitzel mit 100 ccm  $\text{HCl}$  geschüttelt und bei gewöhnlicher Temp. eine Stde. bis 10 Tage stehen gelassen. Dann wird eine Probe durch gleiches Filtrierpapier filtriert und mit  $\text{NaOH}$  und Methylorange titriert. Es wird eine regelmäßige Zunahme der  $\text{HCl}$ -Adsorption mit steigender Konz. gefunden. Nach 7 Tagen verringert sich die adsorbierte  $\text{HCl}$ -Menge auf weniger als die Hälfte, wohl durch Veränderung am Filtrierpapier. Das Ergebnis von **EVANS** wird auf analytische Irrtümer, Verwendung von Phenolphthalein ohne Austreiben von  $\text{CO}_2$ , zurückgeführt, was Vf. durch angenähertes Reproduzieren der **EVANS**schen Resultate unter dessen vermutlichen Versuchsbedingungen zu erweisen sucht. (Journ. Physical Chem. 20. 621—24. Okt. 1916. **CORNELL University**) **WOHL**.

**H. J. Prins**, *Über Lösungsbeschleunigung von Metallen in Säuren durch reduzierbare Verbindungen*. Verss. mit Nitrobenzol und Benzaldehyd ergaben, daß der Einfluß von reduzierbaren Verbb. auf die Lösungsschnelligkeit ein so bedeutender sein kann, daß man es in der Beschleunigung wahrscheinlich mit einer neuen Rk. zu tun hat. Die reduzierbare Verb. kann auf Leg. des Metalles und Wasserstoffentw. sowohl einen verzögernden wie beschleunigenden Einfluß ausüben. Das Zusammenwirken der Komponenten, *Coaktion* genannt, bestehend in gegenseitiger

Aktivierung, scheint sowohl in wss. als alkoh. essigsaurer Lsg. als auch in Eg. oder Paraffin einzutreten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1224—29. 31/8. [26/3.\*] Hilversund.) GROSZFELD.

J. B. Leathes, *Molekulargröße und Grad der Molekularattraktion in Lösungen*. Werden Moleküle, die wahre Lsgg. bilden, mit solchen verglichen, die Kolloide bilden, so bemerkt man im Verb. des W. einen großen Unterschied. Vergleicht man z. B. ein  $\text{CO}_2$ -Molekül mit einem Stärkemolekül, so wird die Kraft, die nötig ist, um die Moleküle des Lösungsmittels von der Oberfläche der Lsg. zu entfernen, beim  $\text{CO}_2$  achttausendmal kleiner sein als bei der Stärke, und der innere Druck an der freien Oberfläche wird nur  $\frac{1}{263.000}$  sein. Die großen Moleküle sind weit weniger stabil als die kleinen, denn wird ihre gegenseitige Entfernung kleiner als der Radius der Anziehung für das Lösungsmittel, so werden sie den inneren Druck des Lösungsmittels aneinandergedrängt. (Nature 107. 138—39.) RONA.\*

H. R. Krzyt und H. G. van Arkel-Adriani, *Über unregelmäßige Ausflockungsreihen*. Zweck der Unters. ist die Entscheidung zwischen den beiden Theorien der unregelmäßigen Ausflockungsreihen, von denen die eine die Erscheinung mit der gegenseitigen Ausflockung der Kolloide in Verb. bringt, die andere an die besondere Form der Potentialkurve an der Grenz-Konz.-Oberfläche des Elektrolyts anknüpft, die bei den Salzen statthat, wo das Phänomen auftritt. Zur Entscheidung untersuchen Vff. Systeme, in denen die hydrolytische Spaltung eines Kolloides entgegengesetzten Vorzeichens eine Rolle spielen könnte, wobei einmal in neutraler Lsg., das andere Mal in alkal. gearbeitet wurde, um so die B. des Hydroxydes einmal zu verhindern, das andere Mal zu begünstigen. Es wurde speziell ein Au-Sol mit  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  als Elektrolyt verwandt. Der Fortschritt der Ausflockung wurde an der Farbe des Gemisches verfolgt, wobei eine Blaufärbung vollständige Ausflockung andeutet. Der erste Grenzwert der Elektrolytkonz. für die Ausflockung ist bei der alkal. Lsg. 33 Mal so groß wie bei der neutralen, was für eine Verschiedenheit der ausflockenden Substanz in beiden Fällen spricht. Als solche nehmen Vff. bei der alkal. Lsg. das kolloidale Thoriumhydroxyd an. Dem entspricht, daß beim alkal. Sol die erste Ausflockungszone sich nicht durch eine Blaufärbung, sondern durch rote Flocken markiert. Das Prod. ist der B. des CASSIUSschen Purpurs analog. Die Existenz einer solchen Verb. wurde sichergestellt, indem man den Vers. wiederholte und dabei direkt von kolloidalem  $\text{ThO}_2$  ausging. Nach den Verss. bestehen beide eingangs erwähnte Theorien zurecht, die eine für die neutrale, die andere für die alkal. Lsg. Für das alkal. Sol hat die erste Ausflockungszone den Charakter einer gegenseitigen Fällung, während die zweite Zone der Nichtausflockung die des peptisierten Purpurs ist. Im neutralen Sol erklärt sich dagegen die erste Ausflockungszone n. Weise durch die neutralisierende Wrkg. eines Ions entgegengesetzter Ladung. Diese zunächst auf die qualitative Verschiedenheit des Nd. der ersten Ausflockungszone begründete Auffassung wird durch quantitative Messungen bestätigt. Im allgemeinen sollen nach den Vff. die unregelmäßigen Reihen durch die starke elektrocapillare Wrkg. der entladenden Ionen bedingt sein, während die gegenseitige Ausflockung in der alkal. Lsg. einen Ausnahmefall darstellt. Ähnlich wie  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  verhält sich  $\text{AlCl}_3$ ; in alkal. Lsg. erhält man auch hier einen Au-Al-Purpur, u. zwar bei 0,9 Milligrammatomen Al. Bei Verwendung von Formol statt eines Au-Soles findet man in schwach alkal. Lsg. Grenzwerte von 10 bis 20 Millimol für die Blaufärbung. Hier hat man es bezgl. der Ursache der Ausflockung mit einem gemischten Fall zu tun, mit vorwiegender Ionenausflockung. Bei  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol wird eine zweite Zone der Nichtausflockung weder mit  $\text{FeCl}_3$ , noch mit  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  als Elektrolyt gefunden. Ebenso wenig erhalten Vff. eine unregelmäßige Reihe mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 609—14. 15/10. [20/7.] 1920. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) BYK.

H. R. Kruyt und A. E. van Arkel, *Über die Beziehung zwischen dem Grenzwert und der Konzentration der Goldsole.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 609; vorst. Ref. und KRUYT und VAN DER SPEK, Kolloid-Ztschr. 25. 1; C. 1919. III. 511.) Die Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der Theorie von KRUYT und VAN DER SPEK auf Au-Sol. Bei diesem Sol zeigt sich die gleiche Erscheinung wie beim  $As_2S_3$ -Sol, daß nämlich der Grenzwert der Ausflockung mit der Verd. steigt. Während aber bei  $As_2S_3$  diese Erscheinung auf monovalente Kationen beschränkt ist und sich bereits bei divalenten umkehrt, besteht sie beim Au-Sol für mono-, di- und trivalente Ionen, und Umkehrung tritt erst mit dem vierwertigen Ion  $Th^{4+}$  ein. Vom Standpunkt der Erscheinung der unregelmäßigen Reihen bietet Al als Elektrolyt einige Eigentümlichkeiten, die damit zusammenhängen, daß die positive Ladung nicht hoch genug getrieben werden kann und deshalb unterhalb des kritischen Potentials bleibt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 615—17. 15/10. [20/7.] 1920. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) BYK.

H. R. Kruyt, *Über das kritische Potential.* (Vgl. KRUYT und VAN ARKEL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 615; vorst. Ref.) Entgegen der früheren Auffassung ist die vollständige Entladung keine notwendige Bedingung für spontane Ausflockung. Sie braucht nicht bis zum isoelektrischen Punkt zu führen, sondern es genügt dazu die Erreichung eines gewissen Potentialwertes, des so genannten kritischen Potentials. Da das kritische Potential dasjenige einer schnellen und vollständigen Ausflockung ist, so gehört zur Fixierung des Begriffes die Angabe einer bestimmten Art der Mischung von Elektrolyt und Sol. Vf. bestreitet, daß auch nach Festlegung dieser Bedingungen das kritische Potential für eine disperse Substanz eine definierte Konstante sei. Denn die Wahrscheinlichkeit der Adhäsion und damit nach der Theorie des Vfs. auch das kritische Potential hängt noch vom Dispersionsgrad ab. Vf. gibt eine graphische Darst. der Zusammenhänge zwischen Grenzwert, Kontaktpotential, kritischem Potential und Adhäsionswahrscheinlichkeit, eine Figur, die im besonderen Falle der Au-Sole zwar prinzipiell erhalten bleibt, aber so starke quantitative Veränderungen erfährt, daß sich ihr Aussehen vollständig verändert. Für  $As_2S_3$ , für das die erste Figur gilt, variiert die Adhäsionswahrscheinlichkeit merklich mit dem Kontaktpotential, d. h. bereits mit einer relativ kleinen Konz.-Veränderung des Elektrolyten. Das Gegenteil ist für Au-Sole der Fall. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 618—22. 15/10. [20/7.] 1920. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) BYK.

William Hughes, *Über die Natur der chemischen Kräfte und die Anomalien starker Elektrolyte.* Unter der Annahme, daß die dissoziationsfähigen Moleküle von Kohäsionskräften nach Art der VAN DER WAALSschen Kräfte zusammengehalten werden, und daß bei der Wiedervereinigung der Ionen COULOMBSche Kräfte wirken, deutet der Vf. theoretisch die empirische RUDOLPHISCHE Beziehung, wobei sich auch eine qualitative Erklärung der VAN'T HOFFSchen Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und Verdünnung ergibt. (Philos. Magazine [6] 42. 134—38. Juli. [7/2.] Bedford, Modern School.) KYROPOULOS.

William Bragg, *Elektronen.* (Vgl. auch Engineering 111. 120; C. 1921. III. 916.) Vortrag über die Entw. der Elektronenforschung. (Nature 107. 79—82. 109 bis 111; Physik. Ber. 2. 930. Ref. GERLACH.) PFLÜCKE.

C. A. Crommelin, *Die Bedeutung physikalischer Untersuchungen bei sehr niedrigen Temperaturen.* Unter Hinweis darauf, daß bei niedrigen Temp. kaum noch chemische Rkk. stattfinden — außer  $F + H$  bei  $-253^\circ$  unter starker Wärmeentw. u. Lichtausstrahlung, ferner  $S + F$ ,  $P + F$  u.  $Fe + F$ . — wird sehr eingehend eine Übersicht über die bisherigen physikalischen Unterss. gegeben, die sich im besonderen auf Zustandsvergleichen, Magnetismus und Elektrizitätsleitung in

Metallen beziehen. (Chem. Weekblad 18. 483—87. 3/9. 499—503. 10/9. u. 515—18. 17/9. [19/7.\*] Groningen)

GROSZFELD.

C. G. Bedreag, *Radioelektrischer Effekt III. Allgemeine Übersicht. Konstante des radioelektrischen Effektes.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 8. 232; C. 1915. II. 64). Vf. gibt eine ausführliche historische Übersicht zur Geschichte des von ihm behandelten Effektes. Zwischen der Konstante des Effektes und dem PLANCKschen Wirkungsquantum besteht eine Größenordnungsbeziehung, die in quantitative Übereinstimmung übergeht, wenn man mit einem Zahlenfaktor  $3/4$  korrigiert. (Ann. scient. Univ. Jassy 10. 219—234. Dezember 1920. Jassy, Elektr. Lab. d. Univ.) BYK.

C. G. Bedreag, *Berechnung der Elektrisierung durch die X-Strahlen.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 10. 219; vorst. Ref.). Vf. berechnet theoretisch die durch Röntgenstrahlen erzeugte Elektrisierung in ihrer Abhängigkeit von der Kapazität, von der Entfernung zwischen der Antikathode und der Elektrode, an welcher sich die Elektrisierung vollzieht, von der Intensität der Röntgenstrahlung, vom Elektrisierungskoeffizienten und vom Ionisationskoeffizienten. Der experimentelle Befund, speziell bei dem Einfluß der Kapazität, entspricht nicht in allen Punkten den Berechnungen. Der spezifische Elektrisationskoeffizient  $K$ , den Vf. einführt, hat die Dimension eines inversen Potentials. Für ein und dieselbe Elektrode variiert  $K$  mit der Oberflächenbeschaffenheit, wobei  $K$  an einer oxydierten Oberfläche kleiner als an einer polierten ist. Besonders starken Einfluß üben saure Dämpfe wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  in der Umgebung der Elektrode aus. Für verschiedene Metalle, Mg, Al, Pb, Sn, Fe, Ni, Messing, Cu, Ag wird bestimmt. Die Reihenfolge der Werte von  $K$  ist wesentlich die der VOLTAschen Spannungsreihe. Auch besteht eine Beziehung zum At.-Gew. Bei Erhöhung der Härte der Röntgenstrahlen nimmt  $K$  bei allen Metallen zwischen 20000 und 40000 Volt Spannung zu. Ebensovienig wie der PELTIER-Effekt vermag die Betrachtung freier Elektronen von dem Werte von  $K$  Rechenschaft zu geben. Statt auf das VOLTAsche Potential kann  $K$  auch auf das intraatomistische Potential zurückgeführt werden, womit Vf. das Potential des Elektrons im ersten BOHRschen Kreise bezeichnet. Das VOLTAsche Potential läßt sich durch Säuren, durch Härten des Metalls und durch den Druck des umgebenden Gases beeinflussen. Die Größe  $K$  verhält sich derartigen Einflüssen gegenüber ganz analog. (Ann. scient. Univ. Jassy 10. 235—258. Dezember 1920. Jassy, Elektr. Lab. d. Univ.) BYK.

W. L. Bragg, R. W. James und C. H. Bosanquet, *Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen an Steinsalz. II.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 41. 309; C. 1921. I. 713.) Bei der Berechnung der reflektierten Intensität muß der Absorptionskoeffizient  $\mu$  des Krystalls in Betracht gezogen werden. Im Teil I wurde der Fall behandelt, wo die Reflexion an einem Krystall gemessen wurde, der parallel zu den reflektierenden Ebenen geschnitten war. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reflexionsintensität beobachtet, die aus dem Krystall austritt, wenn der Krystall so geschnitten ist, daß die reflektierenden Ebenen senkrecht zur Oberfläche stehen. Es wurde also die Intensität der reflektierten Strahlung gemessen, nachdem sie den ganzen Krystall durchdrungen hatte. Wie früher wurde die Rotationsmethode angewandt, und zwar zunächst zur Messung von  $\mu$ . Dieses ist abhängig von der Stellung des Krystalls zum einfallenden Röntgenstrahl und besonders groß, wenn die Einfallsrichtung derartig ist, daß starke Reflexion eintritt. Durch Intensitätsmessungen an Krystallplatten verschiedener Dicke konnten die  $\mu$  Werte aus einer einfachen Beziehung berechnet werden, und so die in Teil I gegebenen Resultate korrigiert werden. Der Grund der abnorm hohen  $\mu$ -Werte liegt in der wiederholten Reflexion der X-Strahlen in homogenen Krystallelementen beim Auftreffen in reflexionsgünstiger Richtung. Unvollkommenheiten des Krystalls verringern die Möglichkeit wiederholter Reflexionen u bewirken geringere Absorption, kleineres  $\mu$ .

Die Vf. unterscheiden hiernach zwischen einer normalen Absorption, die in der Umwandlung von X-Strahlen in Kathodenstrahlenenergie besteht ( $\mu_0$ ) und der zusätzlichen Absorption  $\epsilon$ , die von der wiederholten Reflexion herrührt. Beide zusammen ergeben die wirkliche Absorption:  $\mu = \mu_0 + \epsilon$ ,  $\epsilon$  wird Extinktionskoeffizient genannt. Welcher von beiden Beträgen überwiegt, hängt vom Grade der Vollkommenheit des Krystals ab. Aus den in Teil I gemessenen  $\mu_0$ -Werten und den in vorliegender Arbeit für die Flächen (100), (110), (200) und (300) gemessenen  $\mu$ -Werten des wirklichen Absorptionskoeffizienten ergeben sich die  $\epsilon$ -Werte. — Abgeschmirgelte Krystallflächen gaben über einen weiten Winkelbereich Reflexion und abnorm hohe Intensität. — Die beiden Arten der Intensitätsmessungen der reflektierten Strahlung ermöglichen die Trennung der vom Na- und Cl Atom abgelenkten Intensitäten über einen Winkelbereich von 10–60° und bestätigen die Zulässigkeit der zugrunde gelegten theoretischen Annahmen. Sie gestatten gleichzeitig Schlüsse auf die Verteilung der Elektronen, die noch mitgeteilt werden sollen. (Philos. Magazine [6] 42. 1–17. Juli. [20/3.] Manchester, Univ.) KYROPOULOS.

J. J. van Laar, *Einige Bemerkungen über die Dampfspannung und Verdampfungswärme mit einer Einleitung über die Abhängigkeit der Größen  $a$  und  $b$  von Temperatur und Volumen*. Der auf ein unendliches Volumen bezügliche Grenzwert von  $b$  nimmt mit steigender Temp. ab, trotzdem man von vornherein das Gegenteil erwarten sollte. Doch wird das Verh. von  $b$  verständlich, wenn man es durch die Zusammenstöße im Gegensatz zu den freien Weglängen als bedingt annimmt. Im Sättigungszustande nehmen auf dem Dampfaste der Sättigungskurve die  $b$  mit abnehmender Temp. zu, während sie auf dem Fl. Aste abnehmen. Dies wird für  $n$  Substanzen mit einer reduzierten Konstante  $\gamma = 0,9$  des Gesetzes der geraden Mittellinie an der VAN DER WAALSschen Isothermenschar demonstriert. Für große Volumina scheint sich die Veränderlichkeit von  $a$  ebenso zu verhalten wie die von  $b$ . Für kleine Volumina wird  $a$  nicht direkt durch das Volumen beeinflusst, so daß die scheinbare Änderung von  $b$  nicht diejenige von  $a$  bestimmt.  $b$  hängt nicht wie  $a$  von der Stoßzahl allein ab, sondern auch von der Anziehung vor dem Stoß. Die Volumabhängigkeit von  $b$  wird durch verschiedene Formeln dargestellt. Für sehr tiefe Temp. wird bei den Betrachtungen der Quanteneffekt ausdrücklich ausgeschlossen. Es werden die Werte einiger wichtiger Größen auf dem Fl. Aste die Sättigungskurve berechnet. Für tiefe Temp. leitet Vf. als Dampfdruckformel die von VAN DER WAALS mit der Modifikation ab, daß die bei VAN DER WAALS auftretende Konstante eine Temp.-Funktion wird. Bei der Anwendung unterscheidet Vf. hier wie auch später stets zwischen gewöhnlichen Substanzen ( $\gamma = 0,9$ ) und idealen. Die Berechnung der charakteristischen Funktion bietet ein Mittel, um das Verhältnis des Wertes von  $a$  bei irgendeiner Temp. zu seinem Wert bei der kritischen Temp. zu berechnen, sowie zur Prüfung, ob  $a$  und  $b$  von der Temp., und ob  $a$  vom Volumen abhängt.

Nach dem Vf. soll für sehr tiefe Temp. die Verdampfungswärme eine nahezu lineare Funktion der absol. Temp. sein; es existiert nach ihm höchstens eine leichte Krümmung, die gegen die  $T$ -Achse konkav ist. Die Konstante der logarithmischen Dampfdruckformel will Vf. ohne das NERNSTsche Wärmetheorem entwickeln. Bei Berechnung seiner Dampfdruckformeln macht er davon Gebrauch, daß  $a$  eine Temp.-Funktion ist, und daß es bei relativ tiefen Temp. etwa von  $\frac{1}{2} T_c$  ( $T_c$  kritische Temp.) ein Maximum erreicht, das bei den gewöhnlichen Körpern 1,45 bis 1,5 beträgt, bei  $A$  dagegen 1,25. Für He und  $H_2$  aber sind die Temp. unterhalb der kritischen absol. bereits so niedrig, daß die Molekularattraktion  $a$  ihren Maximalwert bereits erreicht und überschritten hat. Die Folge dieser Verminderung von  $a$  sind zu niedrige Fl.-DD. und zu hohe Dampfspannungen, d. h. Abweichungen in den reduzierten Konstanten der Dampfdruckformel von VAN DER

WAALS und des Gesetzes der geraden Mittellinie von CAILLETET und MATHIAS. Es nähert sich hier in unmittelbarer Nähe des absol. Nullpunktes der Zustand der Fl. wieder mehr und mehr dem gasförmigen. Spezielle Berechnungen von Dampfdruckkurven auf Grund seiner Dampfdruckformeln nimmt Vf. vor für He, H<sub>2</sub>, A, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, CCl<sub>4</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Ä. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 215—42. 15/3. 371—410. 15/5. 1920. [23/12. 1919.] La Tour de Peilz bei Vevey [Schweiz].) BYK.

J. Timmermans und Th. J. F. Mattaar, *Die Erstarrungstemperatur organischer Substanzen. VI. Neue experimentelle Bestimmungen.* (V. vgl. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 89; C. 1921. III. 513.) Die in der Tabelle

Substanz	Kp. °	F. °	Substanz	Kp. °	F. °
Methylbromid . . .	—	— 93,0	Isobutyrylchlorid . . .	—	— 90,0
tert.-Butylbromid . . .	73,3	— 20,0	Acetylbromid . . .	76,7 ± 0,1	— 96,5
Isopropyljodid . . .	89,2	— 92,0	Methylmercaptan . . .	—	— 121,0
Isobutyryljodid . . .	120,4	— 93,5	Äthylmercaptan . . .	—	— 147,0
tert.-Butyljodid . . .	—	— 43,5	n-Propylmercaptan . . .	—	— 111,5
Octyljodid . . .	—	— 47,0	Diisobutylsulfid . . .	—	— 105,5
Trimethylenjodid . . .	{ 224	— 13,0	Thiophen . . .	—	— 40,0
	{ (763 mm)		s. Diäthylsulfid . . .	157,7	—
n-Amylalkohol . . .	{ 137,3	— 78,5	Dimethylsulfat . . .	188,5	— 32,0
	{ (748 mm)		Diäthylsulfat . . .	96 (15 mm)	— 26,0
Di-n-propyläther . . .	89	— 122,0	Methylamin . . .	—	— 92,5
Äthyl-n-butyläther . . .	78—80	— 124,0	Propylamin . . .	47,8	— 83,0
Äthylal . . .	87,9 ± 0,1	— 66,0	n-Butylamin . . .	77—78	— 50,5
Dimethyläther . . .	—	— 140,0	Isobutylamin . . .	68 ± 0,15	— 85,5
Äthylendioxyd . . .	—	— 112,0	sek. Butylamin . . .	—	— 104,5
Mesityloxyd . . .	131,4	— 59,0	tert. Butylamin . . .	43,8	{ — 67,5
Önanthol . . .	—	— 45,0			{ ± 1
Diäthylketon . . .	101,7 ± 0,2	— 42,0	n-Amylamin . . .	—	{ — 55
Pinakolin . . .	{ 106,5	— 52,5	tert. Amylamin . . .	76,9 ± 0,1	{ ± 0,5
	{ (765 mm)		Isobexylamin . . .	123,3 ± 0,1	— 105,0
Methylisopropylketon . . .	95—96	— 92,0	n-Heptylamin . . .	155,25 ± 0,05	— 94,5
Methyl-n-hexylketon . . .	172,7 ± 0,1	— 22,0	Dimethylamin . . .	—	— 23,0
Propionsäureanhydrid . . .	196,0	— 45,0	Diäthylamin . . .	—	— 96,0
n-Buttersäureanhydrid . . .	198,2	— 75,0			{ — 48,0
Isobuttersäureanhydrid . . .	—	— 53,5	n-Dipropylamin . . .	109,2	{ ± 1
n-Propylacetat . . .	100,8	— 95,0	Diisopropylamin . . .	—	— 63,0
n-Octylacetat . . .	{ 211,8	— 38,5	Diisobutylamin . . .	138,5 ± 0,1	— 61,0
	{ (777 mm)		Methyl-n-butylamin . . .	91 ± 0,5	— 73,5
Methylpropionat . . .	80,55 ± 0,15	— 87,5	Trimethylamin . . .	—	— 75,0
Äthylbutyrat . . .	120	— 102,5	Tri-n-propylamin . . .	—	— 124,0
Diäthylcarbonat . . .	125,8	— 43,0	Trimethylendiamin . . .	—	— 100,5
Dimethylmalonat . . .	183,25 ± 0,25	glasig	Propylendiamin . . .	117,35 ± 0,15	— 23,5
Adipin-äurediäthylester . . .	—	— 33,5	Önanthsäurenitril . . .	181—182	glasig — 64,0
Glutarsäurediäthylester . . .	—	— 42,5	Milchsäurenitril . . .	79 (25 mm)	— 40,0
Äthylenchlorhydrin . . .	—	— 69,0	Methyläthylketoxim . . .	—	— 29,5
Acetylchlorid . . .	51,0 ± 0,5	— 112,0	Äthylnitrat . . .	88,7 ± 0,1	— 102,0
Propionylchlorid . . .	—	— 94,0	Isobutylnitrat . . .	122,9 ± 0,1	—
n-Butyrylchlorid . . .	—	— 89,0	Methylthiocyanat . . .	—	— 54,5
			Äthylthiocyanat . . .	144,4	— 85,5
			Isobutylthiocyanat . . .	175,4	— 59,0
			Borsäuretrimethylester . . .	—	— 34,0

angegebenen Daten wurden ermittelt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 213—19. August-September. [4/7.] RICHTER.

J. Boeseken, *Die ideale Katalyse und die Theorie der Dislokation*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 195; C. 1914. II. 322.) Ausgangspunkt für seine Vorstellungen über Katalyse war für den Vf. seine Darst. einiger gemischter aliphatisch aromatischer Ketone nach der FRIEDEL-CRAFFTSchen Rk. Er wurde dabei zu der Überzeugung geführt, daß der Katalysator ( $AlCl_3$ ) seine spezifische Wrkg. nur in den Fällen ausüben kann, in denen er frei ist oder leicht in Freiheit gesetzt werden kann. Die B. von Zwischenverb. hat im allgemeinen eine vergiftende Wrkg. auf den Katalysator. Als Grund für die Katalyse denkt er an eine Art verschiebender Wrkg. des Katalysators auf die aktivierten Moleküle, an eine Art von Verschiebung des inneren Gleichgewichtes, wodurch die Moleküle instand gesetzt werden, stabileres Gleichgewicht anzunehmen. Die Annahme von Zwischenverb. erklärt nicht, warum die Rk. auf dem Wege über diese schneller fortschreitet. Der Katalysator soll nach dem Vf. allerdings fähig sein, Additionsverb. mit den aktivierten Molekülen zu bilden; aber das Gleichgewicht der Additionsrkk. soll weitgehend nach der Seite der freien Moleküle verschoben sein, so daß man es mit stark dissoziierten Verb. zu tun hat. Die besten Katalysatoren werden diejenigen sein, bei denen dieser Dissoziationszustand ein sehr weites Gebiet von Drucken u. Temp. umfaßt. Diese weitgehende Dissoziation muß aber trotzdem eine starke Wrkg. des Katalysators auf das aktivierte Molekül zulassen. Infolge der Schwierigkeit, gleichzeitig diese beiden einander widersprechenden Bedingungen zu erfüllen, kommt es leicht während der Katalyse bei Änderung der Anfangsbedingungen zu einer Vergiftung des Katalysators. Vf. zeigt das im einzelnen für die umkehrbare Rk. Chloral  $\rightleftharpoons$  Metachloral, die Zers. der Fettsäuren in Ketone und  $CO_2$ , die B. von Ä. und Äthylen durch Dehydratation von A. Am besten erfüllen die Edelmetalle die Bedingungen des idealen Katalysators. Vf. zeigt am Beispiel der Acetylierung durch Essigsäureanhydrid, wie seine Betrachtungen im Einzelfalle zur Wahl eines geeigneten Katalysators führen. Die Ursache für die Beschleunigung durch materielle Katalysatoren steht der Ursache der Beschleunigung durch Licht, Photokatalyse, nahe. Die in beiden Fällen stattfindenden geringfügigen Energieverschiebungen entsprechen den vom Vf. so genannten materiellen Dislokationen des aktivierten Moleküls. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 623—39. 15/10. [20/7.] 1920. Delft.) BYK.

Hermann Mark, *Über Hydrierungen durch Kontaktkatalyse*. Nachdem es gelungen ist, Ni durch Abscheidung aus äth. Nickelsalzlsgg. mittels Metallalkylen in gleich feinverteiltem Zustand wie Pt u. Pd herzustellen, können die katalytischen Wirksamkeiten dieser drei Metalle durch Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen werden. Die Voraussetzung für den Vergleich bildet der Ausbau der Theorie der Katalysatorentätigkeit. Vf. faßt sie als vorwiegend energetisch auf u. schlägt vor, sie durch  $\Phi = RT \frac{\ln Ck}{\ln C}$  ( $Ck$  = Geschwindigkeit der katalysierten Rk.,  $C$  = Geschwindigkeit der nicht katalysierten Rk.) zu erfassen. Das vorliegende Versuchsmaterial läßt die Beziehung qualitativ rechtfertigen. (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. [3] 2. 5—6.) LAX.\*

## B. Anorganische Chemie.

Peter Pringsheim, *Über den Einfluß erhöhter Temperatur auf das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Joddampfes von konstanter Dichte*. Wenn das von einem mit Joddampf gefüllten Rohre ausgesandte Fluoreszenzlicht (bei Erregung mit weißem Licht) durch ein zweites solches Rohr betrachtet wird, so ändert sich seine Farbe nicht merklich, wenn das Absorptionsrohr auf  $300^\circ$  erhitzt wird; dagegen

schlägt die Farbe deutlich um, wenn das Fluoreszenzrohr selbst erwärmt wird. Dieser Farbenumschlag kann somit nicht durch sekundäre Absorption des Fluoreszenzlichtes im erhitzten Dampf erklärt werden. Vielmehr ist die primäre Erregungsverteilung verändert. Spektrale Unters. der Absorption zeigt, daß bei Erwärmung des Joddampfes unter Konstanthaltung der D. nicht nur eine Intensitätsverschiebung im gesamten Absorptionsspektrum von Blau nach Rot zu auftritt, sondern gleichzeitig auch eine weitgehende Veränderung in der Energieverteilung innerhalb jeder Teilbande. (Ztschr. f. Physik 5. 130—38.) PRINGSHEIM.\*

S. Postma, *Das System Ammoniak-Wasser*. (Vgl. RUPERT, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 748; C. 1910. II. 365.) Zur genauen Best. der Schmelzkurve von  $\text{NH}_3$  für 1 Atmosphäre wurde  $\text{NH}_3$  aus dem fl.  $\text{NH}_3$  des Handels bereitet und über  $\text{KOH}$  und  $\text{CaO}$  getrocknet. Dann wurde es in einem Robr kondensiert, aus dem nur  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$  der Fl. abdestilliert und zu den Vers. benutzt wurden. Als  $\text{H}_2\text{O}$  diente zweimal dest. W. Um ein Gemisch von bestimmter Zus. zu erhalten, wurde  $\text{NH}_3$  in einem bekannten Gewicht W. in einer nachher versiegelten Röhre kondensiert. Die FF. wurden mit einem Widerstandsthermometer bestimmt. Das Verf. ist für Gemische von 30—40%  $\text{NH}_3$  nicht mehr anwendbar wegen ihrer ungewöhnlich hohen Viscosität. In diesem Falle bestimmt man die Temp., bei der die letzten Krystalle verschwinden. Das Eutektikum entspricht 34,5%  $\text{NH}_3$ , gefriert vollständig bei  $-100,3^\circ$  und ist  $3^\circ$  oberhalb dieser Temp. vollständig geschmolzen. Gemische mit 50,1%  $\text{NH}_3$  und 66,7%  $\text{NH}_3$ , die den Verbb.  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  und  $2\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  entsprechen, geben eine konstante Gefriertemp. von  $-79,0^\circ$ , bezw.  $-78,8^\circ$ . Der oben erwähnte eutektische Punkt entspricht den Bodenkörpern  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , Eutektikum für  $\text{NH}_3$  und  $2\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei 81,4%  $\text{NH}_3$  und  $-92,5^\circ$ ; Eutektikum  $2\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  mit 58,5%  $\text{NH}_3$  bei  $-86,0^\circ$ . Als Fixpunkte dienten F. von  $\text{Hg}$ , F. von Eis, Gemisch von  $\text{CO}_2$ -Schnee und A. und Kp. von  $\text{O}_2$ . Bei Unters. des Ä. als geeignetem Fixpunkt wurde der F. einer neuen Ä.-Modifikation zu  $-123,7^\circ$  gefunden. Aus der Form der Schmelzkurve ersieht man, daß die beiden stöchiometrischen Verbb. mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol. W. und 1 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol. W. schon im fl. Zustand in der Nähe des F. stark dissoziiert sind. Vf. untersucht, ob die Existenz der beiden Verbb. aus den Kp.-Kurven bei verschiedenem Druck hergeleitet werden kann. Es wurden bei verschiedenem  $\text{NH}_3$ -Gehalt die Kpp. für  $\frac{1}{2}$  und 1 Atmosphäre Druck bestimmt. Die Kp.-Kurven enthalten keinerlei Andeutung für die Existenz der erwähnten Verbb. Danach ist bei den beobachteten Kpp. die Dissoziation bereits zu weit fortgeschritten, u. die Unters. mußte auf tiefere Temp. ausgedehnt werden. Da die bei höheren Temp. benutzte dynamische Methode bei niedrigeren zu Schwierigkeiten führt, wurde eine statische angewandt und die Dampfdrucke der verschiedenen Gemische direkt bestimmt. Die Best. der Dampfspannung verschiedener Fraktionen einer und derselben Fl. gibt ein gutes Kriterium für die Reinheit der Fl. und wurde als solches benutzt. Man fand so, daß das  $\text{NH}_3$  frei von Luft war. Der Dampfdruck der verschiedenen  $\text{NH}_3$ -Fraktionen war so konstant, daß man es für rein halten konnte. Zur Sicherheit wurde das  $\text{NH}_3$  nochmals in ganz anderer Weise, nämlich aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bereitet, und nach der Methode von STAS mit verd.  $\text{HNO}_3$  zur Oxydation der Amine gekocht. Dann wurde das so gereinigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in wss. Lsg. mit gelöschtem Kalk erwärmt und das entwickelte  $\text{NH}_3$  getrocknet. Das so dargestellte  $\text{NH}_3$  besitzt konstante Dampfspannung in seinen einzelnen Fraktionen und stimmt bzgl. der Dampfdrucke mit dem früher verwandten, anders dargestellten  $\text{NH}_3$  überein. Erst mit dem so bzgl. seiner Reinheit geprüften  $\text{NH}_3$  wurden die definitiven Dampfdruckmessungen vorgenommen. Zur Darst. dient eine Formel nach

VAN DER WAALS mit geeigneten Konstanten:  $\log p = -\frac{1282,86}{T} + 7,2379$ .



Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten fallen wesentlich innerhalb der Fehlergrenzen. Nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechnet sich hiernach die Verdampfungswärme zu 5864 cal. Die Konstante der reduzierten Dampfdruckformel von VAN DER WAALS ist die der n. Substanzen. Bei Gemischen zeigen auch die bei tieferen Temp. aufgenommenen Kp.-Kurven eine starke Dissoziation der  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Verbb. schon in der Gegend des F. an. Die Sublimationskurve des  $\text{NH}_3$  und die Dreiphasenlinie des Systems  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  wurde festgestellt. Sie zeigen den n. Charakter für ein System von Verbb., deren Dampfspannung zwischen denen der Komponenten liegt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 39. 515—36. 15/7. [28/4.] 1920. Amsterdam, Lab. f. allg. u. physikal. Chemie) BYK.

John K. Robertson, *Die elektrodenlose Entladung in Natriumdampf*. Eine hoch evakuierte und etwas metallisches Na enthaltende Kugel aus Pyrexglas wird innerhalb eines Teslaspule angebracht, und die elektrodenlose Entladung spektrographisch untersucht. Vf. findet bei etwa  $300^\circ$  außer den D Linien, Dublette bei 6162/58, 5688/83, 4667, 4497, und schwache, wahrscheinlich doppelte Linien bei 5153, 4980 und 4572, welche auch sämtlich im Bogenspektrum erscheinen. (Nature 107. 269.)

HOLTSMARK.\*

C. P. Thomson, *Anodenstrahlen des Berylliums*. Der App. von ASTON zur Best. der wahren At.-Gew. wird zur Unters. von Be verwandt. Die Massenspektrogramme zeigen nur eine einzige Linie, welche dem At.-Gew. 9,0 entspricht. Be scheint also ein einfaches Element zu sein. Anzeichen doppelter Ladung werden nicht beobachtet (Nature 107. 395.)

WESTPHAL.\*

W. Hughes, *Die Passivität der Metalle*. Vf. erklärt die Passivität des Eisens durch die Annahme, daß sich auf der Metalloberfläche auf der Seite des Elektrolyts eine festhaftende Schicht von Salpetersäure oder von Nitrationen und auf der Seite des Metalls eine Doppelschicht aus Eisenionen u. Elektronen bildet. (Nature 106. 692—93; Physikal. Ber. 2. 885. Ref. BÖTTGER.)

PFLÜCKE.

Robert Schwarz und Erich Konrad, *Über die Existenz gasförmiger Hydride des Zirkoniums und Thoriums*. In Verfolgung früherer Verss. (vgl. SCHWARZ und DEISLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1896; C 1920. I. 240) konnten keine Anzeichen für die Existenz eines Zirkonwasserstoffs festgestellt werden. Zur Darst. des Reduktionsprod. nach der Gleichung  $\text{ZrO}_2 + 4\text{Mg} = \text{ZrMg}_2 + 2\text{MgO}$  wurde  $\text{ZrO}_2$  mit einem Überschuß von 50% Mg im vernickelten Eisentiegel im  $\text{H}_2$ -Strom auf beginnende Hellrotglut erhitzt. Das gleichmäßig grauschwarze, schwammige Reaktionsprod. roch acetylenartig und war sehr hygroskopisch. Beim Übergießen mit Säuren entwickelt es ein Gas von  $\text{PH}_3$ -artigem Geruch, wie es auch von gleich lange erhitztem Mg allein erzeugt wird. Die entwickelten Gase gaben in der MARSHSchen Röhre nur einen ganz schwachen gelblichweißen Spiegel, in welchem kein Zr nachgewiesen werden konnte. Die Gase waren nicht selbstentzündlich. Ebenso wenig existiert der von KLAUBER und MELL VON MELLENEHEIM (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 306; C. 1921. I. 396) beschriebene Thoriumwasserstoff, dessen Darst. aus dem aus  $\text{ThO}_2$  und Mg entstehenden Reaktionsprod. in analoger Weise versucht wurde. Das nicht selbstentzündliche Gas enthielt  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{SiH}_4$ , der auftretende braune Spiegel wurde als Si-Spiegel erkannt. Durch die Nichtexistenz dieser Verbb. wird die Regel von PANETH bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2122—33. 17/9. [27/6.] Freiburg i. B., Univ.)

RICHTER.

Paul Pascal, Garnier und Labourrassé, *Über die Angreifbarkeit der Metalle durch Salpeterschwefelsäuremischungen*. Die Ergebnisse der Verss. mit Al, Pb und Stahlblech sind in Form von Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Die an u. für sich beträchtliche Widerstandsfähigkeit von Pb und Stahlblech ist durchgängig am größten für Säuregemische mit einem geringen Wassergehalt, für Stahlblech zwischen

10 und 20%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 701—9. 20/8. 1921. [11/1. 1919].) RICHTER.

J. G. F. Druce, *Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Mercurchlorid.* Die quantitative Best. des freien  $\text{NH}_4\text{OH}$  und der l. Cl-Ionen im Reaktionsprod. zwischen  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ergab, daß die Rk. durch die Gleichung:  $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , ausgedrückt wird. Da das „weiße Präcipitat“ mit Kupfer kein Amalgam bildet, liegt nicht ein Gemisch von  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  u. Hg vor, sondern eine Verb. (Chem. News 123. 153. 16/9.) JUNG.

Fritz Paneth, *Über die gasförmigen Hydride von Polonium, Wismut, Zinn und Blei.* Die bisherigen elektrochemischen Methoden erlauben nicht die Darst. der Hydride von Bi, Zn und Pb in nachweisbaren Mengen. Poloniumwasserstoff entsteht, wenn auf einem Pt-Blech niedergeschlagenes Polonium in eine  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gebracht wird (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1727; C. 1919. I. 213). Das ERNYEISCHE Verf. der  $\text{TeH}_3$ -Darst. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 25. 313; C. 1900. II. 1255) führte nur bei Sb zum Erfolg. Auch durch Übergehenlassen von Funken- und Bogenentladungen zwischen Elektroden aus den betreffenden Metallen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre wurden Bi und Pb nicht zur Hydridb. gezwungen. In der MARSHSchen Röhre erhaltene Spiegel rührten von Metallstaub her, der durch Filter und elektrische Felder zurückgehalten werden konnte. Erfolgreich war schließlich ein Verf., bei dem Gleichstromelektrolyse an der aus dem gewünschten Metall bestehenden Kathode durch Funken unterbrochen wurde. Es kam ein gut leitender Elektrolyt zur Anwendung. Die Kathode war von einer Glasröhre umgeben. Die Stromunterbrechung erfolgte durch periodisch sich entwickelnden  $\text{H}_2$  und nicht, wie beim WEHNELT-Unterbrecher, durch Verdampfen der Fl. infolge der hohen Stromdichte, die Bi und Pb zum Schmelzen bringen würde. Es wurde so das Hydrid des Bi dargestellt, am Bleihydrid konnte die Ausbeute so weit gesteigert werden, daß sich der Effekt der Kondensation und Wiederverdampfung nachweisen ließ, und mit dem in der MARSHSchen Röhre erzeugten Spiegel mehrere charakteristische Rkk. auf Pb ausgeführt werden konnten. Die Ausbeute an Zinnwasserstoff war geringer als nach dem Verf. der Zers. seiner Mg-Legierung. Nach der heutigen Kenntnis können also alle Elemente bis zur vierten Stelle vor einem Edelgase und außerdem Bor gasförmige Hydride bilden. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 452—55. 1/11. 1920. Hamburg.) WOHL.

A. G. G. Leonard und P. Whelan, *Die quantitativen Spektren von Lithium, Rubidium, Caesium und Gold.* In röhrenförmige Elektroden von Au, Ag oder Pt werden Lsgg. von LiCl, RbCl, CsCl und AuCl<sub>3</sub> gebracht. Geht zwischen den Elektroden ein Induktorfunke über, so entsteht außer dem Spektrum der Metallelektroden das für die Lsgg. charakteristische. Es wird die Stärke der Linien in Abhängigkeit von der Konz. der Lsgg. durch Aufnahmen mit einem Spektrographen untersucht. (Proc. Dubl. Soc. [N. S.] 15. 274—78. 1918.) F. STUMPF.\*

F. Hauser, *Über Umwandlungen an Metallegierungen.* Die Abkühlungskurve der Legierung  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Sn}_4$  zeigt bei 112 und 97° je einen Erstarrungspunkt und bei 46° den Beginn einer Umwandlung. Die Betrachtung mit einem 10,5-fachen Bino-kular-Lupen-Mikroskop lehrte, daß das Erstarren nicht kontinuierlich, sondern ruckweise erfolgte, während die Umwandlung hierdurch nicht festgestellt werden konnte. Dies gelang aber, als freie Metallflächen durch Gießen auf Glas hergestellt wurden. Bei im geheizten Ofen verzögerter Abkühlungsgeschwindigkeit ergab sich der Umwandlungspunkt durch direkte mikroskopische Beobachtung zu 46°, in guter Übereinstimmung mit der thermischen Analyse. Die Rückumwandlung erfolgt zwischen 62 und 92°, ist jedoch nicht unmittelbar nachweisbar, sondern verrät sich erst durch eine neuerliche Umwandlung. (Ztschr. f. Physik 5. 220—26; Physik. Ber. 2. 993. Ref. BERNDT.) PFLÜCKE.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

**F. Binne**, *Chemische Reaktionen an Krystallen und ihre feinbauliche Deutung*. Behandelt werden die feinbaulichen Grundlagen der Chemie des krystallinischen Zustandes unter besonderer Betonung von dessen charakteristischer Stellung unter den Bautypen der Materie (vgl. Naturwissenschaften 9. 559; C. 1921. III. 833); ferner die feinbauliche Art solcher chemischer Rkk. (wie krystallographischer Umbau, Abbau, Neubau und Anbau), die sich vollziehen, ohne daß es zum Einsturz des Krystallgebäudes kommt. (Ztschr. f. Metallkunde 13. 401—6. Sept.) SPA.

**G. Masing**, *Zur Theorie der Resistenzgrenzen in Mischkrystallen*. Vf. zeigt, im Gegensatz zu TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 107. 1; C. 1919. III. 453), daß auch bei einer statistisch ungeordneten Verteilung der Atome im Mischkrystall scharfe Einwirkungsgrenzen bestehen können. Es werden Krystalle mit einem 8-Punktgitter angenommen, u. weiter, daß ein angreifbares Atom zu seinem Schutze 6 unangreifbare braucht. Das Lösungsmittel kann von einem 1. Atom zum anderen nur fortschreiten, wenn in dem angenommenen Falle der Abstand der beiden Atome nicht größer ist, als die Kantenlänge des Elementarwürfels. Es entstehen so Atomfäden, längs deren das Lösungsmittel fortschreitet. Die Frage der Angreifbarkeit eines Mischkrystalles läuft also darauf hinaus, ob derartige kohärente Fäden vorhanden sind. Unter Annahme einfacher Verhältnisse wird mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsrechnung festgestellt, daß bei einem Atomverhältnis 1:2 eine Umkehrung des Lösungsvorganges in dem Sinne erfolgt, daß bei Mischkrystallen, die weniger als  $\frac{2}{3}$  der edleren Komponente enthalten, das Lösungsmittel den ganzen Krystall in die Tiefe dringend durchsetzt, während bei höherer Konz. dieser Komponente nur geringe Oberflächenschichten gel. werden. Vf. zeigt weiter, daß die durch Rechnung festgestellten Resistenzgrenzen ebenso so scharf sind, wie die experimentell bestimmten. Zu diesem Zweck berechnet er mit Hilfe des Theorems von BERNOULLI die Summe aller in dem oben angenommenen Fall herausgelösten Atome und findet, daß sein Wert nur um 0,01% von der Resistenzgrenze abweicht. Eine Betrachtung der optischen Feststellung gefärbter Ndd. oder Oberflächenschichten führt zu ähnlichem Ergebnis. Folgt eine kürzere Betrachtung über die obere Resistenzgrenze. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 293—308. 13/9. [15/6.] Berlin) ZAPPNER.

**Thomas Steel**, *Die Phosphate von Nauru und von Ocean Island*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 59; C. 1921. III. 158.) Druckfehlerberichtigung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 178. 15/8.) RÜHLE.

**Roger C. Wells**, *Die Alkalinität des Searlesseewassers*. Das W. des Searlessees enthält 2,46% K, 12,32% Cl, 4,72% SO<sub>4</sub>, 1,84% CO<sub>2</sub> und 1,04% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vf. hat nach näher angegebenen Verf. die Zus. der gel. Salze bestimmt. Es ergibt sich daraus im Vergleich zu den Angaben von HICKS (United States Geolog. Survey, Mineral Resources 1917. II. 411) und TEEPLE (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 249; C. 1921. IV. 462) folgendes Bild:

	KCl	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O
WELLS . .	4,69	16,63	6,98	3,46	0,77	1,39	0,43	65,65
TEEPLE . .	4,82	16,54	7,16	4,17	0,52	0,85	0,85	65,09
HICKS . .	4,00	17,27	6,48	4,65	—	—	1,42	66,18

(Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 691—92. August. [1/4.] Washington [D. C.], U. S. Geological Survey.) GRIMME.

**J. N. Pring**, *Anwesenheit von Ozon in der Atmosphäre*. (Nature 105. 645. — C. 1914. II. 161.) PFLÜCKE.

## D. Organische Chemie.

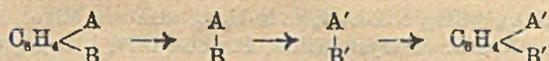
Ernst Anderson und H. B. Pierce, *Die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester durch  $\frac{1}{10}$ -normales Kaliumhydroxyd in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°*. Es wurden die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Phenyl-, Benzylester der Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Benzoe- und Salicylsäure, im ganzen 23 Ester, in W. 90% ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 90% ig. A. und Isoamylalkohol von D.<sup>20</sup> 0,8166 mit stets im Überschuß angewandter  $\frac{1}{10}$ -n.,  $\text{CO}_2$ -freier KOH-Lsg. bei 25° verseift. Die Geschwindigkeit der Rkk. wurde durch Titrieren von zu genau gemessener Zeit entnommenen Proben bestimmt, die Geschwindigkeitskonstante nach der bimolekularen Formel berechnet. In W. wurden wegen der geringen Löslichkeit nur einige Acetate, die Formiate wegen ihrer großen Verseifungsgeschwindigkeit nur in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , in dem die Rk. am langsamsten verlief, untersucht. Bei einigen Estern nahm, besonders in Amylalkohol, die Geschwindigkeitskonstante allmählich ab. Vf. schreibt die Abnahme dem sich bildenden Salz zu, das nach OSTWALD und anderen nur bei schwacher Ionisation der Base verzögernd wirkt. Es zeigt sich, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $K$  in zwei bestimmten Lösungsmitteln von Ester zu Ester verschieden ist, auch wenn diese nahe verwandt sind. Ebenso ist das Verhältnis der  $K$ -Werte der Ester zweier bestimmter Alkohole mit einer Säure in hohem Maße von der Säure abhängig, und dasselbe Verhältnis bei den Estern zweier bestimmter Säuren mit einem Alkohol variiert stark mit dem Alkohol. (Journ. Physical Chem. 22. 44—67. Jan. 1918. Massachusetts Agric. College.)  
WOHL.

G. Ciamician und R. Ciusa, *Betrachtungen über die Konstitution des Benzols und heterocyclischer Ringe*. Einige früher von A. ANGELI gemachte Beobachtungen über das Verh. einiger ortho- und para-Derivv. des Bzl. führen die Vff. zur Aufstellung einer neuen räumlichen Benzolformel. Legt man für das C-Atom die bekannte Tetraederstruktur zugrunde und setzt die C-Atommodelle so zusammen, daß die freien, d. h. die im Bzl. mit W. abgesättigten Valenzen alle nach einer Richtung zeigen, so erhält man das nebenstehende Bild, aus dem hervorgeht, daß die KEKULÉSche Benzolformel und die Diagonalförmel von CLAUS völlig gleichwertig sind, da die nach innen gerichteten Tetraederecken, die die zweite Bindung je zweier C-Atome vermitteln, alle im Mittelpunkt des Gebildes zusammentreffen. Es ist zu bemerken, daß in der Fig. 2 nicht die Tetraeder gezeichnet sind, sondern nur die vom Mittelpunkt derselben zu den Ecken laufenden Valenzlinien. — Diese Auffassung erklärt auch, warum das Cyclooctotetraen keinen aromatischen Charakter besitzt. Die acht C-Tetraeder lassen sich in diesem



Fig. 2.

Falle nicht so zusammensetzen, daß alle acht nach innen gerichteten Spitzen in einen Punkt zusammenfallen. Auch die oben erwähnten Beobachtungen ANGELIS finden durch dieses Modell eine einfache Deutung. Wie dieser Autor fand, verhalten sich ortho- oder paradisubstituierte Benzole bei manchen Rkk. so, als ob der Benzolkern überhaupt nicht vorhanden wäre. Vff. erklären diese auffallenden Erscheinungen in folgender Weise: Unter dem Einfluß gewisser Reagenzien werden die Bindungen, mit denen die Substituenten am Kern haften, gel., so daß diese sich untereinander vereinigen und sich selbständig mit dem Reagens umsetzen, während die frei gewordenen Benzolvalenzen sich gegenseitig absättigen. Ist das zugefügte Reagen gebunden, so hört sein lockerer Einfluß auf die Benzolvalenzen auf, und die Seitenketten nehmen ihren ursprünglichen Platz am Benzolkern wieder ein. Diesen Vorgang drücken die Vff. durch folgende Formulierung aus:



Nach Ansicht der Vff. müßte auch ein  $C_6$ -Komplex existenzfähig sein, der durch paarweise gegenseitige Absättigung der im Bzl. mit H besetzten Valenzen entstanden gedacht ist. — Analoge Konstruktionen werden für das Pyridin, Pyrrol und Thiophen vorgeschlagen. Beim Pyrrol muß zu diesem Zwecke der N fünf-wertig angenommen, und die weitere Hypothese eingeführt werden, daß 2 Valenzen derselben parallel zum Mittelpunkt des Systems laufen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 72—74. 6/2.)

OHLE.

**Alfred Grabner**, *Über die sogenannte Rapinsäure*. Unters. der von REIMER und WILL aus dem Rüböl isolierten fl. Fettsäure, die von ZELLNER als isomer mit der Ölsäure betrachtet wurde. Rüböl wurde in Portionen von 100 g mit 400 ccm alkoh. KOH (10%) verseift, die Säuren mit verd.  $H_2SO_4$  ausgetrennt und gewaschen, in A. gel. und mit alkoh. Zinkacetatlg. gefällt. 24 Stdn. stehen gelassen, filtriert und mit A. gewaschen. Die Zn-Salze wurden wiederholt mit k. Ä. extrahiert, filtriert, die Extrakte vereinigt und der Ä. größtenteils, doch nicht vollständig abdestilliert. Der Rückstand wurde mit A. versetzt und umkristallisiert. Die Säure wurde dann durch Erhitzen mit Weinsäure in Freiheit gesetzt. Die Daten der Unters. der so gewonnenen Säure und ihr direkter Vergleich mit den entsprechenden Daten der Ölsäure führten zu dem zwingenden Schluß, daß die Rapinsäure mit der gewöhnlichen 9,10-Ölsäure identisch und daher aus der Literatur als besondere Substanz zu streichen ist. (Seife 7. 167—68. 7/9. Wien, Staatsgewerbeschule.)

FONROBERT.

**M. Gina und A. Angeletti**, *Über einige Substitutionsprozesse am Benzolring*. XIII. Mitt. über aromatische Nitroderivate. (Vgl. Gazz. chim. Ital. 50. II. 327; C. 1921. I. 937.) Auf Grund ihrer Unters. über das Verh. von Nitroderiv. des Bzl. gegenüber primären Basen stellen Vff. folgende Regel auf: Wenn in einer Reihe von isomeren Trinitroderiv. des Bzls. die s. Form. (bezogen auf die  $NO_2$ -Gruppen) mit einer gegebenen primären Base ein Additionsprod. bildet, so reagieren die anderen Isomeren in 1. Phase unter B. eines Additionsprod. und liefern in 2. Phase eine Substitutionsverb. So liefert p-Aminoacetophenon mit s-Trinitrotoluol eine Additionsverb. (Gazz. chim. Ital. 47. I. 74; C. 1918. I. 1139) während  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Trinitrotoluol Substitutionsprodd. ergeben.

Experimenteller Teil. 2,4-Dinitro-4'-acetyldiphenylamin,  $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$ . Durch mehrstündiges Kochen einer äquimol. Mischung von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol und p-Aminoacetophenon in alkoh. Lsg. kleine rötlichgelbe Prismen vom F. 185°; l. in A., Bzl., Aceton, Chlf., Eg.; w. l. in Lg. und unl. in W. Mit konz.  $H_2SO_4$  gibt die Verb. eine gelbrote Farbe, mit Alkali in alkoh. Lsg. eine rotbraune Färbung unter B. von in W. ll. Salzen. Mit  $HNO_3$  (D. 1.4) entsteht eine kanariengelbe Nitroverb. — p-Aminoacetophenon und  $\gamma$ -Trinitrotoluol,  $C_6H_5(CH_3)^1 (NO_2)_3$ ,<sup>2,4,5</sup> liefern in äth.-alkoh. Lsg. in der Wärme anfangs ein Additionsprod. in Form orange-gelber Prismen vom F. 94—95°, das bei längerem Erwärmen der alkoh. Lsg. in 2,4-Dinitro-5-methyl-4'-acetyldiphenylamin übergeht. Große granatrote Prismen vom F. 165—166°; l. in Aceton, Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in Lg. und W. Die alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien eine intensive dunkelrote Färbung. In  $H_2SO_4$  löst sich die Substanz mit gelber Farbe. Phenylhydrason. Rotbraune Blättchen vom F. 189°; l. in Aceton und Chlf.; w. l. in A., Bzl. und Ä. Mit  $H_2SO_4$  Rotfärbung. — Bei der Einw. von p-Aminoazobenzol auf  $\gamma$ -Trinitrotoluol in alkoh. Lsg. entsteht 1. die Additionsverb., die sich aus der Reaktionsf. beim Erkalten in Kristallen ausscheidet. Sie bildet purpurfarbene Blättchen vom F. 155—156°; l. in Aceton, w. l. in A., Bzl. und Lg. — 2. p-(2,4-Dinitro-5-methylphenylamino)-

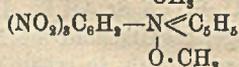
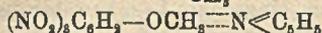
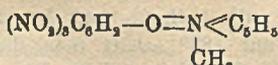
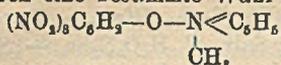
azobenzol,  $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot 2^4(CH_3)_5NH \cdot C_6H_4N:N \cdot C_6H_5$ , das als ölige, langsam festwerdende M. ausfällt. Aus A. umkrystallisiert, F. 186—187°; l. in A., Chlf. u. Bzl.: wl. in Aceton, A. und PAe. L. in  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. Die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von Alkalien rotbraun. — *2,4'-Dinitro-5,4-dimethylhydrazobenzol*.  $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot 2^4(CH_3)_5NH \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$ . Dicke rotbraune Prismen vom F. 159—160° unter Zers. l. in A., Ä, Bzl., Chlf. u. Aceton; wl. in PAe. (Gazz. chim. ital. 51. I. 318—24. Juni [April]. Turin, Polytechnikum.) OHLE.

M. Giua, *Ein neues Bromtrinitrobenzol*. XIV. Mitt. über aromatische Nitroderivate. (XIII. Mitt. Gazz. chim. ital. 51. I. 318; vorst. Ref.). Durch erschöpfende Nitrierung von *1-Brom-3,4-dinitrobenzol* (KOEERNER, Gazz. chim. ital. 4. 349) entsteht *1-Brom-3,4,6-trinitrobenzol* neben einer geringen Menge eines anderen Isomeren. Die Konst. des ersteren wird durch Überführung in den *Dimethyläther des 4,6-Dinitroresorcins* einerseits, in *4,6-Dinitro-m-phenylendiamin*, bezw. *2,4-Dinitro-5-bromanilin*, andererseits bewiesen. — Das neue Bromtrinitrobenzol verhält sich in chemischer Beziehung dem von NIETZKI und ZÄNKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3953; C. 1904. I. 363) dargest. *1-Chlor-3,4,6-trinitrobenzol* sehr ähnlich. Auch dieses geht leicht — schon in der Kälte — beim Behandeln mit Na-Methylat in den Dimethyläther des 4,6-Dinitroresorcins über.

Experimenteller Teil. *1-Brom-3,4,6-trinitrobenzol*. *1-Brom-3,4-dinitrobenzol* wird mit einer Mischung von rauchender  $H_2SO_4$  mit 10—22%  $SO_3$  und rauchender  $HNO_3$  erst 2 Stdn. auf dem Wasserbad, dann 3 Stdn. auf 125—130° erhitzt. Aus A. von 95% krystallisiert es in Nadeln vom F. 120—121°; ll. in A., Ä, Bzl., Aceton und Chlf., wl. in PAe. Die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von Alkohol dunkelrot, bald darauf schlägt sie in Gelb um. — Das daneben auftretende *Isomere* schm. bei 112—113°. — *Dimethyläther des 4,6-Dinitroresorcins*. Aus *1-Brom-3,4,6-trinitrobenzol* durch Behandlung seiner alkoh. Lsg. mit 30% NaOH, oder aus der entsprechenden Cl-Verb. — *4,6-Dinitro-m-phenylendiamin* scheidet sich bei der Einw. von alkoh.  $NH_3$  auf Bromtrinitrobenzol nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade aus der Reaktionsfl. aus. Es krystallisiert aus Eg. in dunkelgelben Prismen vom F. 298° unter Braunfärbung und ist identisch mit der von NIETZKI und HAGENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 334) dargestellten Verb. Aus den alkoh. Mutterlaugen dieser Substanz erhält man beim Verdünnen mit W. *2,4-Dinitro-5-bromanilin*. Gelbe Nadeln vom F. 172—173°, ll. in A., Ä, Bzl. und Chlf. Die alkoh. Lsg. gibt mit Alkohol Rotfärbung. Sie ist wahrscheinlich identisch mit der von KOERNER durch Einw. von alk.  $NH_3$  auf *m-Dibromdinitrobenzol* erhaltenen Prod. vom F. 178,4°. Das *m-Dibromdinitrobenzol* KOERNERS liefert nämlich bei der Behandlung mit  $NaOCH_3$  ein *Bromdinitroanisol*, das mit dem von BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 120; C. 1904. II. 205) beschriebenen identisch zu sein scheint. — *1-Chlor-3,4,6-trinitrobenzol*. Die Angaben von NIETZKI und ZÄNKER (l. c.) werden bestätigt. *1,5-Diphenylhydrazino-2,4-dinitrobenzol*,  $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot 2^4(NH \cdot NHC_6H_5)_2$ . Aus *1-Chlor-3,4,6-trinitrobenzol* und Phenylhydrazin. Das Rohprod. wird mit A. ausgekocht. Der Rückstand krystallisiert aus einer Mischung von A. und Aceton in orangefarbenen Prismen, die bei 211—221° unter Zers. schm.; l. in Chlf. und Aceton; wl. in A. und Ä. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine dunkelrote Färbung, welche auch bei der Behandlung der alkoh. Lsg. mit Alkohol auftritt. *2,4-Dinitro-5-chlorhydrazobenzol*,  $C_6H_5NH \cdot NHC_6H_4(NO_2)_2 \cdot 2^4(Cl)$ . Geht bei Behandlung des oben erwähnten Rohprod. in Lsg. Rötlichgelbe Prismen vom F. 165°, zers. sich gegen 180°; l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton; swl. in PAe. (Gazz. chim. ital. 51. I. 307 bis 316. Juni [April]. Turin, Polytechnikum.) OHLE.

Michele Giua und Mario Giua, *Über Additionsverbindungen des symmetrischen Trinitroanisols und des Methyläthers des Trinitro-m-kresols mit einigen tertiären Basen*. VI. Mitt. über organische Molekularverbindungen. (V. Gazz. chim. ital. 50.

II. 300; C. 1921. I. 952.) *s*-Trinitroanisol gibt mit Pyridin eine sehr beständige Verb., für deren Konst. die Vff. die vier folgenden Formeln in Betracht ziehen, ohne jedoch eine bestimmte Wahl zu treffen,



Der Methyläther des Trinitro-*m*-kresols verhält sich ebenso.

Experimenteller Teil. Die *Additionsverb. aus s-Trinitroanisol und Pyridin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OCH}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , bildet sich beim Lösen des *s*-Trinitroanisols (1 Mol.) in Pyridin (1 Mol.) unter Abkühlung des Reaktionsgemisches von 14° auf 5,5° und Entstehung einer blaugrünen Farbe. Aus A. goldgelbe, abgeplattete Prismen vom F. 114—115°, l. in Bzl., A., Ä., Chlf. und Aceton; wl. in W. u. PAe. Die alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien Rotfärbung. Das Additionsprod. wird weder durch alkoh.  $\text{NH}_3$ , noch durch Anilin verändert. Es wird jedoch von Phenylhydrazin unter B. einer in A. swl. Verb. vom F. 260° angegriffen. Durch sd. 20%ig. KOH wird es in Pyridin, Na-Pikrat und augenscheinlich  $\text{CH}_3\text{OH}$  gespalten.

Das Pikrat des Pyridins wird im Gegensatz zu der soeben beschriebenen Verb. von Phenylhydrazin in das Pikrat des Phenylhydrazins verwandelt. — *Additionsverb. s. Trinitroanisol +  $\alpha$ -Methylpyridin*. Dicke, gelbgrüne Platten vom F. 138 bis 139°; l. in A., Ä., Bzl. und Aceton, wl. in PAe. — *Additionsverb. s. Trinitroanisol + Chinolin*. Gelbe Nadeln vom F. 156—157°; l. in Bzl., Aceton und Eg.; wl. in W., A. u. PAe. — *Additionsverb. s-Trinitroanisol + Isochinolin*. Hellgelbe Nadeln vom F. 161—162°; l. in A., Aceton, Eg.; wl. in Ä., Bzl., Chlf. u. PAe. — *Additionsverb. Trinitro-m-kresolmethyläther + Pyridin*. Kanariengelbe, lange Nadeln vom F. 137—138°. L. in A., Ä., Bzl., Aceton; wl. in W. und PAe. *Additionsverb. Trinitro-m-kresolmethyläther + Chinolin*. Prismen vom F. 183°. L. in Aceton, Bzl., und Chlf.; zl. in A. u. Ä.; wl. in W. und PAe. (Gazz. chim. ital. 51. I. 313—17. Juni. [April]. Turin, Polytechnikum.) OHLE.

Archibald Edwin Goddard, *Metallderivate von Nitrophenolverbindungen.*

Teil I. Die Reaktion zwischen Barium-, Strontium- und Calciumhydroxyd und Mononitrophenolen. Alle ortho-Salze sind rot, die meta- mehr orangefarben und die para-Salze gelb. Je mehr Krystallwasser sie enthalten, desto heller ist die Farbe. In dem Maße wie die Farbtiefe abnimmt, wächst die Löslichkeit. Kein ortho-Derivat hat mehr als 4 Moleküle Krystallwasser; meta-Salze mit mehr als 5 Molekülen W. scheinen unbeständig zu sein; in der para-Reihe ist das Maximum 8 Moleküle, und diese Verbb. sind an der Luft ganz beständig.

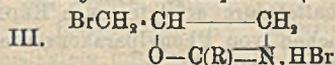
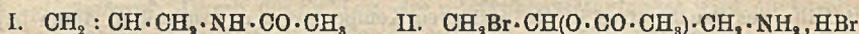
Experimentelles. *Ba-o-nitrophenolat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ . Die Lsg. von 2 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  und 1,8 g o-Nitrophenol in 30 ccm W. wird rasch eingeeengt und dann gleich abgekühlt. F. noch nicht bei 300°. Glänzende, scharlachfarbene Tafeln, mäßig l. in h. A., Aceton, Pyridin, unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — *Ba-m-nitrophenolat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ . Orangefelbe Nadeln, l. in A., Aceton, Pyridin, wl. in Chlf., Essigester, Ä., unl. in  $\text{CCl}_4$  u. Toluol. — *Ba-m-nitrophenolat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ . Beim langsamen Abkühlen der von 30 auf 15 ccm eingedampften Lsg. Lange, orangefarbene Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei vorst. Verb. — Das wasserfreie Salz entsteht beim Erhitzen auf 170—180°; tiefrotes Pulver. Mäßig l. in Essigester und wl. in Ä. — *Ba-p-nitrophenolat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ . B. wie o-Verb. Gelbe Tafeln, l. in A., Aceton, Pyridin, unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — Beim langsamen Eindunsten der wss. Lsg. scheiden sich große, gelbe, rhombische Krystalle von der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  ab. — *Sr-o-nitrophenolat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ . Man dampft die Lsg. von 2,7 g

$\text{Sr}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$  und 2,8 g o-Nitrophenol in 50 ccm W. bis zur Krystallisation ein. Schwach orangefarbene Tafeln, ll. in k. Pyridin, wl. in h. A., Aceton u. Essigester, unl. in anderen Lösungsmitteln. Die Lsgg. sind rot gefärbt, mit Ausnahme von Essigester, die hellgelb ist. In sd. Chlf. wird die Verb. tiefrot. — Durch 3-stdg. Erhitzen auf  $180^\circ$  erhält man das *wasserfreie Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}$ . — *Sr-m-nitrophenolat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}, 4\text{H}_2\text{O}$ . Die auf 20 ccm eingeeengte Lsg. bewahrt man 3 Tage auf. Lange, scharlachfarbene Nadeln. — Dampft man auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens ein und kühlt schnell ab, so erhält man *goldorange Nadeln* der *Zus.*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}, 8\text{H}_2\text{O}$ . — In Berührung mit Luft oder organ. Lösungsmitteln wird das Salz *wasserfrei* und leuchtend rot. Vollständig l. in h. A. und Aceton, mäßig l. in  $\text{CCl}_4$  und Pyridin, unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — *Sr-p-nitrophenolat*, mit  $8\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, leuchtend gelbe Nadeln. L. in A., Aceton, Pyridin, unl. in anderen organischen Lösungsmitteln. — *Ca-o-nitrophenolat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg. von 2 g o-Nitrophenol und 0,53 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 50 ccm sd. W. dampft man auf 10 ccm ein und kühlt ab. Schwach orangefarbene, abgestumpfte Nadeln; mäßig l. in A., Aceton, Pyridin und Essigester, wl. in Ä., Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , unl. in Toluol u. PAe. — Kocht man die Lsg. 10 Min. und kühlt dann ab, so scheiden sich schwach orangefarbene *Tafeln* von der *Zus.*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 4\text{H}_2\text{O}$  ab. Erhitzt man dieses Hydrat 2 Stdn. auf  $180^\circ$ , so erhält man das tiefrote, *wasserfreie Salz*. Mäßig l. in Ä. u. Essigester, unl. in Chlf. u.  $\text{CCl}_4$ . — *Ca-m-nitrophenolat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$ . Kocht man die Lsg., welche dieselbe Konz. hat, wie bei der o-Verb., einige Min., so erhält man einen Nd. mkr., rötlich-orangefarbener Nadeln. L. in A., Ä., Pyridin u. Chlf. Aus einer konz. Lsg. scheidet sich das *wasserfreie Salz* in kleineren Rosetten tieferorangefarbener Nadeln aus. Wl. in Pyridin und Chlf., unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — *Ca-p-nitrophenolat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. wie bei dem o-Salz wird auf 30 ccm eingedampft. Lange, citronengelbe Nadeln. L. in Aceton, unl. in Ä. — *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg. von 4 g Nitrophenol u. 1,06 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 60 ccm erhitzt man zum Sieden und filtriert. Kurze, mkr., gelbe Nadeln. Nimmt an der Luft noch  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  auf. — *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 8\text{H}_2\text{O}$ . Das Filtrat von vorst. Verb. dampft man auf 10 ccm ein und kühlt lang-am ab. L. in Ä. Schm. bei  $80$  bis  $90^\circ$  im eigenen Krystallwasser. — Aus allen  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salzen wurde durch Erhitzen auf  $220^\circ$  (1 Stde.) die *wasserfreie Verb.* als tiefgelbe Substanz erhalten. L. in A. und Pyridin, wl. in Ä., unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1161—65. Juli [14/6.] Edgbaston, Birmingham, Univ.) SONN.

Max Bergmann, Ferdinand Dreyer und Fritz Radt, *Über das Verhalten einiger Acylderivate des Allylamins gegen Halogene*. Bei der Bromierung des Acetylallylamins (I) entsteht neben dem bereits bekannten Dibromid zu mehr als 50% unter Umlagerung das Bromhydrat des 1-Brom-2-acetoxypropylamins 3 (II), das bereits CHIARI (Monatshefte f. Chemie 19. 571; C. 99. I. 411) in Händen gehabt haben dürfte. Ebenso verläuft die Bromierung beim Benzoat u. Bromacetat. Da die Umlagerung unabhängig von der Anwesenheit von W. ist, dürfte sie schon bei der Br-Addition erfolgen und über salzartige Zwischenprodd. nach Art von III. vor sich gehen. Die Konst. von II. folgt aus den Erfahrungen über die Chlorierung des Benzoylallylamins (vgl. BERGMANN, RADT u. BEAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1647; C. 1921. III. 787). Die Bromhydrate vom Typus II. können auch aus dem Dibromid durch Erhitzen für sich oder mit W. erhalten werden. Bei ihrer B. durch Bromierung der Acylallylamine dürfte daher das Dibromid eine gewisse Rolle spielen, obwohl es unter den Versuchsbedingungen ganz beständig ist. Auch andere Beobachtungen scheinen daraufhin zu deuten, daß gewisse Atomgruppierungen während ihrer B. für Umlagerung oder Zers. erheblich stärker disponiert sind, als wenn sie einmal fertig gebildet sind. So entsteht bei der Red. von Benzoyl-o-nitrophenol statt des Aminophenol-O-benzoats das N-Benzoat, obwohl



wie BERGMANN festgestellt hat, das aus dem *o*-Aminophenoldibenzoat erhaltliche *Chlorhydrat des Aminophenol-O-benzoats* unter den Versuchsbedingungen ganz beständig ist. Ebenso erhält man im Gegensatz zu Acetylchlorid und Phenacetylchlorid aus Benzoylchlorid und Anissäurechlorid mit  $H_2S_2$  nicht die Trisulfide, sondern die Disulfide der Benzoesäure und Anissäure, obwohl die auf anderem Wege bereiteten Trisulfide unter den Versuchsbedingungen stabil sind. Die genannten Erscheinungen besitzen eine gewisse Beziehung zu den „induzierten Rkk.“ von V. BRAUN.



Experimenteller Teil. *Bromhydrat des 1-Amino-3-brompropanol-2-benzoats*,  $BrCH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2, HBr$ . Neben *N* [ $\beta, \gamma$ -Dibrompropyl]-benzamid vom F.  $135^\circ$  zu  $50\text{--}75\%$  der Theorie aus *Allylbenzamid* u. 1 Mol. Br in feuchtem Chlf. unter gelinder Kühlung. Der quantitative Verlauf der Rk. wird ceteris paribus durch An- oder Abwesenheit von W. oder Dibrompropylbenzamid nicht beeinflusst. Mkr. Nadeln aus W., F. bei raschem Erhitzen  $188\text{--}189^\circ$  (Zers.). Zll. in W., A., Eg., swl. in Chlf., Bzl., Essigester, Aceton, Ä. und in PAe. Beim Behandeln mit 1 Mol. wss. Alkali entsteht *N-Benzoyl-1-amino-3-brompropanol-2*,  $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Dünne Platten aus Essigester, F.  $115^\circ$ . Ll. in A. u. Essigester, wl. in W. — *p-Nitrobenzoat des Bromoxypropylbenzamins*. Mkr. Nadelchen, F.  $146^\circ$  (unkorr.). — Bei der Chlorierung des *N*-Allylbenzamins entsteht neben Dichlorpropylbenzamid in großer Menge *1-Chlor-2-benzoyloxypropylamin-3-chlorhydrat*. F. des entsprechenden Pikrats  $181^\circ$  (unkorr.). — *N- $\beta, \gamma$ -Dibrompropylacetamid*,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , entsteht neben der folgenden Verb. aus Allylacetamid und Br in feuchtem Chlf. bei  $0^\circ$ ; Ausbeute  $48\%$  der Theorie. Prismen aus Ä.-PAe., F. unscharf  $65^\circ$ . Ll. in w. A., Bzl., Ä. und in Chlf., zwl. in k. W.; swl. in PAe. Verliert beim Kochen mit W. kaum, mit  $AgNO_3$ -Lsg. sofort Br. — *Bromhydrat des 3-Brom-2-acetoxypopylamins-1*,  $CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2, HBr$ . Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A.-Ä., F.  $159\text{--}161^\circ$ . Nicht hygroskopisch. Entsteht auch aus Dibrompropylacetamid bei monatelangem Liegen oder, in  $75\%$ ig. Ausbeute, durch  $\frac{1}{4}$  stünd. Erhitzen auf  $100^\circ$ , Lösen in W. und Ausföhren des unveränderten Dibromids. — *Pikrat*. Prismen aus A., F.  $124\text{--}126^\circ$ . — *N-Allylurethan*,  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , aus Allylamin und Chlorameisensäureester in Sodalg. in  $70\%$ ig. Ausbeute erhalten, liefert mit 1 Mol. Br in Chlf. neben sehr geringen Mengen farbloser Prismen (F.  $105\text{--}107^\circ$ ), die kein ionisierbares Halogen enthalten, zu  $75\%$  der Theorie ausschließlich *N- $\beta, \gamma$ -Dibrompropylurethan*,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln aus verd. A., F.  $44^\circ$ . Ll. in Chlf., Bzl.,  $CCl_4$ , Ä., A., Essigester,  $CS_2$  und viel PAe., swl. in W. Unzersetzbar destillierbar. Sublimiert bei Zimmertemp. langsam. Gibt beim Erhitzen auf  $100^\circ$  mit und ohne W. kein Halogen ab. — *N-Bromacetylallylamin* (Krystallmasse von  $Kp_{0.3\text{--}0.4}$   $85^\circ$ ) lieferte mit Br in Chlf. unter Kühlung *N- $\beta, \gamma$ -Dibrompropylbromacetamid*,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$ . Ausbeute  $80\%$  der Theorie. Prismen oder Nadeln, F.  $77\text{--}79^\circ$ . Ll. in Chlf., Essigester, Aceton, A., w. Bzl., Ä.,  $CS_2$  u.  $CCl_4$ , wl. in PAe. Daneben entsteht in  $18\%$ ig. Ausbeute das *Bromhydrat des 1-Brom-2-bromacetoxypopylamins-3*,  $CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot NH_2, HBr$ . Mkr. Tafeln aus A.-Ä., F.  $150^\circ$  (unkorr.). Ll. in W. Entsteht auch aus dem obigen Dibromid beim Kochen mit W. — *Pikrat*. Büschelförmig vereinigte gelbe Prismen aus A., F.  $154\text{--}156^\circ$ . — Das Bromhydrat liefert mit 1 Mol. NaOH bei  $-5$  bis  $-7^\circ$  *N-[3-Brom-2-oxypopyl]-bromacetamid*,  $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$ . Dünne Tafeln aus Essigester-PAe., F.  $86\text{--}87^\circ$ . Zll. in W., A., Essigester, Aceton, w. Bzl.,

schwerer in Chlf. u. Ä., swl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2139—50. 17/9. [6/5.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) RICHTER.

H. Thierfelder und Erich Schempp, *Die spezifische Drehung des aktiven phenyl- $\gamma$ -oxybuttersauren Natriums und die Reduktion der Benzoylpropionsäure im Körper.* Um zu entscheiden, ob die nach Eingabe von Benzoylpropionsäure im Harn des Hundes u. des Menschen isolierbare 1-Phenyl- $\gamma$ -oxybuttersäure (PLÜGERS Arch. d. Physiol. 167. 280; C. 1917. II. 238) ( $[\alpha]_D^{150} = -12,8$ — $13,1^\circ$ ) die reine 1-Form dieser Säure repräsentiert, spalteten Vf. synthetische Phenylxybuttersäure mit Hilfe des Brucinsalzes in die optischen Komponenten u. ermittelten deren  $[\alpha]_D$ . Die Darst. der Phenylxybuttersäure erfolgte nach ERDMANN (LIEBIGS Ann. 228. 178) durch 12stündiges Kochen von Phenylparakonsäure mit verd.  $H_2SO_4$ , wobei nach je 4 Std. das gebildete Lacton abgetrennt wurde und aus Benzoylpropionsäure durch Reduktion mit Na-Amalgam wobei 72—73% Na-Salz erhalten wurden. Zur Darst. der freien Säure wurde die bei 0° gekühlte wss. Lsg. des Na-Salzes mit der berechneten Menge n. HCl versetzt, ausgeäthert und die äth. Lsg. mit k. W. HCl-frei gewaschen, eingedampft und der Rückstand in A. gel.; zu 2 Mol. Säure gibt man 1 Mol. in A. gel. W.-freies Brucin. Das auskrystallisierende Brucinsalz der d-Säure wird nach Krystallisieren aus A. mit etwas mehr als der berechneten Menge NaOH versetzt, das abgeschiedene Brucin abfiltriert, das Filtrat mit  $CO_2$  gesättigt, eingedampft, u. der Rückstand mit A. ausgekocht. Aus der alkoh. Lsg. scheidet sich das Na-Salz in glänzenden Blättchen ab.  $[\alpha]_D^{15} = +12,87^\circ$  (g 0,2163, G 7,6807, D. 1,0095). Das Filtrat des d-Brucinsalzes gab ein Na-Salz, das aus A. umkrystallisiert  $[\alpha]_D^{15} = -13,16^\circ$  zeigte (g 0,4342, G 7,9580, D. 1,0183). Das Na Salz der racemischen Form enthält 2 Mol.  $H_2O$ . Im Gegensatz zur früheren Annahme glauben Vf., daß die B. der 1-Phenyl- $\gamma$ -oxybuttersäure im tierischen Organismus nicht darauf zurückzuführen ist, daß vom Racemkörper nur die d-Form abgebaut wird, sondern daß die Benzoylpropionsäure eine as. Reduktion erfährt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 94—100. 30/4. [21/2.] Tübingen, Physiol.-Chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

R. Zeynek, *Über die Darstellung von Chlor- und Bromtyrosin und von den analogen Tyraminen.* In Eg. suspendiertes Tyrosin reagiert glatt mit  $Br_2$ , bzw.  $Cl_2$ , wobei sich unter Entw. von HBr, bzw. HCl 3,5-Dibromtyrosinbromhydrat, bzw. 3,5-Dichlortyrosinchlorhydrat abscheidet. In gleicher Weise reagiert auch p-Oxyphenyläthylamin unter B. der entsprechenden Halogenderivv. — *Dibrom-1-tyrosin.* Man versetzt eine Suspension von 30 g 1-Tyrosin in 10 cem Eg. mit einer Lsg. von 54 g  $Br_2$  in dem 3-fachen Volumen Eg. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich 70—80% des Dibromtyrosins krystallisiert ab. Das daraus dargestellte Hydrobromid stimmt mit dem von MÖRNER dargestellten Prod. überein. — *Dichlortyrosin.* Man leitet einen raschen Cl-Strom in eine Suspension von 30 g Tyrosin in 200—300 cem Eg., wobei zuerst Lsg., dann Abscheidung von Dichlortyrosinchlorhydrat in prismatischen Nadeln erfolgt. Aus letzterem erhält man beim Neutralisieren Dichlortyrosin als sandigen Nd. von 6-seitigen, meist in die Länge gezogenen Tafeln mit 2 Mol.  $H_2O$ . Rhombische Krystalle weisen Prismen-, End- und Pyramidenflächen auf. F. 260° (Zers.). MILLONSCHE und MASSE-RK. negativ. Aus der h. gesättigten wss. Lsg., welche 2,3% Dichlortyrosin enthält, krystallisierten beim Erkalten wasserfreie rechteckige Prismen mit 2 diagonal liegenden, abgestumpften Ecken. Rhombische Täfelchen, eventuell pseudosymmetrisch, flächig entwickelt nach der Basis (110), das Längsdoma (011) und das Querdoma (101). W. löst bei Zimmertemp. 0,44%<sub>v</sub>, A. 0,26%<sub>v</sub>. Beim Kochen mit Zn-Staub bildet sich 1-Tyrosin zurück.  $[\alpha]_D^{20}$  einer 5% ig. wss. Lsg. des Chlorhydrates =  $-7,8^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$  in 4% ig. HCl =  $-2,9^\circ$ . Das Prod. ist wahrscheinlich identisch mit dem von WHEELER, HOFFMANN u. JOHNSON (Journ. Biol. Chem. 10. 147; C. 1911. II. 1682)

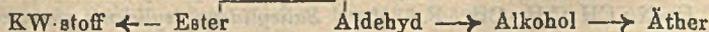
beschriebenen. Dichlortyrosin wird durch Kochen mit konz. NaOH nur langsam racemisiert. *D-1-Dichlortyrosin* krystallisiert in Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O. — *Dibrom-p-oxyphenyläthylamin*. Das Bromhydrat krystallisiert, wenn man 2,7 g p-Oxyphenyläthylamin in 25 ccm Eg. mit 4 g in 100 ccm Eg. gel. Br versetzt. Makroskopische, 6-seitige, monokline Tafeln aus Methylalkohol. F. 270°. Durch Zusatz der berechneten Menge Lauge fällt die Base erst käsig aus, dann krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. Platte, rhombische, perlmutterglänzende Täfelchen. Wl. in W. u. A. Die W.-freie Base schmilzt bei 210° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. — *Dichlor-p-oxyphenyläthylamin*. Durch die Eg.-Lsg. des p-Oxyphenyläthylamins wird ein Cl-Strom bis zur Sättigung geleitet, das überschüssige Cl und HCl vertrieben und mit Ä. gefällt. Ausbeute 81,4% der berechneten. Aus Methylalkohol oder A. monokline, wahrscheinlich holoedrische Tafeln mit Prismen- u. Pyramidenflächen. F. 184—186° (Zers.). Die wss. Lsg. färbt sich hellviolett. Die freie Base ist hellgrau und enthält 1½ Mol. H<sub>2</sub>O. Wl. in W. und A., F. 219—220°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 275—85. 20/5. [23/3] Prag, Dtsch. Med.-Chem. Univ.-Inst.) GUGGENHEIM.

Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche, *Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren. IV. Mitteilung: Fritz Zetzsche, Oxydative katalytische Dehydrierung von Alkoholen* (II.). (III. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1092; C. 1921. III. 162). Die *katalytische Dehydrierung* mittels des Cu-Chinolin-nitrokörperpaares und O<sub>2</sub> führt sowohl bei *primären aliphatischen* und *aromatischen* als auch *heterocyclischen Alkoholen* zu Aldehyden, bei sekundären Alkoholen zu Ketonen, tertiäre bleiben unverändert. — Der Anwendungsbereich der Methode liegt in erster Linie bei schwer oder nicht flüchtigen Alkoholen, bei leicht flüchtigen bietet sie vor den bisher bekannten keine Vorteile.

Versuche. *Benzophenon* entsteht bei 165° in fast quantitativer Ausbeute aus Benzhydrol. — Bei o-Chlorbenzylalkohol verläuft die Rk. erst bei ca. 200° befriedigend schnell; die Ausbeute an o-Chlorbenzaldehyd betrug 86,2%. — p-Nitrobenzoesäureester des o-Chlorbenzylalkohols, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl. Aus o-Chlorbenzylalkohol und p-Nitrobenzoylchlorid in 10 ccm trockenem Pyridin. Aus A. hellgelbe Tafeln, F. 93—94°. Unl. in Lg., wl. in Ä., reichlich in k. Bzl.-KW-stoffen. — Bei der Oxydation von Furfuralkohol ließ sich durch Verwendung niedriger Temp. (Kp. des Xylols), des wirksamen m-Dinitrobenzols und Ersatz des O<sub>2</sub> durch Luft die Ausbeute an Furfurol auf 74% steigern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2033 bis 2037. 17/9. [26/5.] Bern, Inst. für org. Chemie.) SONN.

Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche, *Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren. V. Mitteilung: Karl W. Rosenmund und F. Heise, Zur Kenntnis der katalytischen Reduktion von Estern und Aldehyden*. (IV. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2033; vorst. Ref.) Ester des Phenyl- u. Diphenylmethanols erleiden in Xylol bei der katalytischen Red. eine Spaltung in Säure und KW-stoff. Die Rk. ist beeinflussbar. — Benzaldehyd wird unter gleichen Bedingungen in der Hauptsache in Dibenzyläther umgewandelt. Chinolin drückt diese Rk. zugunsten der Benzylalkoholbildung zurück. — Benzylalkohol wird durch Pd in Dibenzyläther übergeführt. — Unter Berücksichtigung dieser, wie der früheren Ergebnisse kann der Verlauf der Red. von Benzoylchlorid folgendermaßen veranschaulicht werden:

## Benzoylchlorid



Durch Katalysatorbeeinflussung gelingt es, jedes dieser Glieder als Hauptprod. zu erzeugen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2038—42. 17/9. [26/5.] Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) SONN.

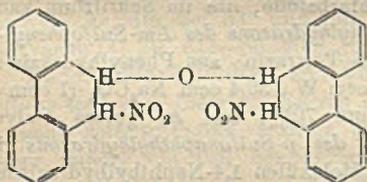
Patrick Gallagher, *Über die Phototropie*. Die bisher aufgestellten Theorien

der Phototropie haben sich als unzureichend erwiesen. Insbesondere scheint ein Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der Konst. des Moleküls nicht zu bestehen. Auch die vom Vf. dargestellten Kondensationsprodd. von Salicylaldehyd mit Aminen lassen einen Einfluß der Konst. nicht erkennen. Die Beobachtungen erfolgten im Licht einer Hg-Lampe bei Zimmertemp. und bei  $-70^{\circ}$ . Durch Erwärmen läßt sich der Vorgang rückgängig machen. — *s. Phenylbenzyl-diazin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ . Bei mehrwöchiger Einw. von Nitrosobenzol auf Benzylamin in A. in einer H-Atmosphäre. Rotes Öl, nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unl. in W., l. in A. Wird durch zweitägiges Kochen in Lsg. nicht verändert. Das Licht ist ohne Einw. auf den festen Körper und seine alkoh. Lsg. Bei der Red. mit Zn u. NaOH entsteht *s. Phenylbenzylhydrazin*, F. 35—36°. Die Verb. könnte mit dem von THIELE (LIEBIGS ANN. 376. 287; C. 1910. II. 1873) durch Oxydation von Phenylbenzylhydrazin mit  $H_2O_2$  erhaltenen Phenylbenzyl-diazin stereoisomer sein. — *Salicylidennitropseudocumidin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot NO_2$ . Blaßgelbe, nicht phototrope Nadeln, F.  $120^{\circ}$ . — *Salicyliden- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -naphthylamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_6Cl$ , F.  $156^{\circ}$ . Schwach phototrop bei Zimmertemp., die Färbung verstärkt sich bei  $-70^{\circ}$  nicht. — *Salicyliden-o-aminozimtsäure*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Blaßgelbe Nadeln, F.  $231^{\circ}$ . Wird bei Belichtung bei  $-70^{\circ}$  orangegelb, beim Erwärmen auf Zimmertemp. wieder fast farblos. — *Salicyliden-p-phenetid*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Grünliche Blättchen oder Nadeln, F.  $94^{\circ}$ . Nicht phototrop. — *Salicyliden-p-amino-benzaldehyd*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ , F.  $99^{\circ}$ , nicht phototrop. — *Salicyliden-p-aminoazobenzol*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ . Ziegelrot, nicht phototrop. F.  $156^{\circ}$ . — *Disalicyliden-2,4-diaminoazobenzol*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N : C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ . Nicht phototrop, F.  $150^{\circ}$ . — *Salicyliden-p-aminobenzoessäuremethylester*, nicht phototrop. Äthylester, phototrop. — *Salicyliden-1,2,4-nitrotoluidin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$ . Blaßgelbe Nadeln, F.  $129^{\circ}$ . Wird bei  $110^{\circ}$  orange. Nicht phototrop. — *Salicyliden-1,3,6-nitrotoluidin*. Nadeln, F.  $125^{\circ}$ . Nicht phototrop. — *Salicyliden-1,4,2-nitrotoluidin*, F.  $112^{\circ}$ . Stark thermotrop. Wird am Licht, anscheinend irreversibel, tiefer gelb. — *Disalicyliden-p,p'-diamino-m,m'-dimethyl-diphenyl*,  $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3 \cdot CH_3)_2$ , F.  $203^{\circ}$ . Stark thermotrop, nicht phototrop. — *Monosalicyliden-1,2-naphthalindiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ . Gelbe Blättchen, F.  $162^{\circ}$ . Nicht phototrop. — Die Disalicylidennaphthylendiamine sind nicht phototrop. *Disalicyliden-1,2-naphthylendiamin*,  $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N) \cdot C_{10}H_6$ . F.  $213^{\circ}$ . — *Disalicyliden-1,4-naphthylendiamin*, F.  $142^{\circ}$ . — *Disalicyliden-1,5-naphthylendiamin*. Gelbe Nadeln, F.  $220^{\circ}$ . — *Disalicyliden-1,8-naphthylendiamin*. Grüngelbe Nadeln, F.  $244^{\circ}$ . — *Disalicyliden-2,7-naphthylendiamin*. Gelbe Blättchen, F.  $203^{\circ}$ . — *Monosalicyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Aus den Komponenten in berechneter Menge; bei der m- und p-Verb. bilden sich unter diesen Bedingungen Disalicylidenverbb. F.  $90^{\circ}$ . Wird durch Belichtung bei Zimmertemp. nicht verändert. Färbt sich bei  $-70^{\circ}$  im Licht orange und wird bei Zimmertemp. wieder gelb. — Die folgenden Verbb. sind nicht phototrop. — *Salicylidenbenzyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Blaßgelbe Krystalle, F.  $200^{\circ}$ . Wird bei  $200^{\circ}$  blasser. — *Salicyliden-m-tolyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , F.  $238^{\circ}$ . Bei Zimmertemp. gelb, bei  $200^{\circ}$  orange. — *Salicyliden-p-tolyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , F.  $135^{\circ}$ . — *Salicylidenanisyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , F.  $130^{\circ}$ . Anscheinend schwach phototrop bei  $-70^{\circ}$ . — *Salicylidenpiperonyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$ , F.  $140^{\circ}$ . Bei Zimmertemp. gelb, bei  $100^{\circ}$  orange. — *Salicyliden-m-methoxysalicyliden-o-phenylendiamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Orangefarbene Krystalle, F.  $125^{\circ}$ . — Thermotrop, nicht phototrop

sind *Salicyliden-m-nitroanilin*, *Salicyliden-p-nitroanilin*, *Salicyliden-o-aminobenzoesäure*, *Salicyliden-m-aminobenzoesäure* und *Salicylidenbenzidin*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 683—96. 20/8. [24/6.] RICHTER.)

Heinrich Wieland und Franz Rahn, *Weitere Studien über den Nitrierungsvorgang*. Äthylen liefert bei Einw. von Salpeter-Schwefelsäure teils Glykoldinitrat, teils — unter primärer Anlagerung eines Mol.  $\text{HNO}_3$  unter B. von  $\beta$ -Nitroäthylalkohol —  $\beta$ -Nitroäthylnitrat (vgl. WIELAND, SAKELLARIOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 201; C. 1920 I. 455); die Bedingungen für eine glatte B. von  $\beta$ -Nitroäthylalkohol aus Äthylen sind noch nicht gefunden. Dagegen lagert  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen leicht 1 Mol.  $\text{HNO}_3$  an die Doppelbindung an;  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitroäthylalkohol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , aus 2 g KW-stoff in 10 ccm trockenem  $\text{CCl}_4$  mit 2 g absol.  $\text{HNO}_3$  in 10 ccm  $\text{CCl}_4$  bei  $-10^\circ$ , farblose Krystalle (aus PAe.), F.  $106^\circ$ ; identisch mit dem „Diphenylglykolmononitrit“ von ANSCHÜTZ und ROMIG (LIEBIGS Ann. 233. 327). Die  $\text{HNO}_3$ -Addition verläuft mit so großer Geschwindigkeit, daß bei der Addition von  $2\text{NO}_2$  an  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen (mit F. Reindel) jede Spur  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschlossen werden muß; man leitet  $\text{P}_2\text{O}_5$ -trockenes  $\text{NO}_2$  unter starker Kühlung in eine PAe.-Lsg. des KW-stoffes. Neben dem Nitroalkohol, der beim Behandeln des Reaktionsprod. mit Ä. ungelöst bleibt, entsteht  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -dinitroäthan,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , farblose Nadeln (aus Lg.). F.  $68^\circ$ , ll. in organ. Mitteln. — Leitet man über den KW-stoff ohne Kühlung  $\text{NO}_2$ , so wird die Methylengruppe als Formaldehyd abgespalten. — Durch mehrstdg. Schütteln der Dinitroverb. in Ä. mit ca. n. NaOH erhält man  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitroäthylen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2$  („Diphenylvinylnitrit“ von ANSCHÜTZ, l. c.); gelbe Krystalle (aus Lg.), F.  $87^\circ$ .

Auch Stilben nimmt  $\text{HNO}_3$  mit großer Geschwindigkeit auf, ebenso reagiert Phenanthren schon in der Kälte (in  $\text{CCl}_4$  bei  $-10$  bis  $-15^\circ$ ) an der olefinischen



Doppelbindung, wobei jedoch nicht der erwartete Nitroalkohol, sondern dessen Äther,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  (Formel nebenstehend), erhalten wird; farblose Nadelchen (aus Aceton), F.  $167^\circ$ . — Beim Trimethyläthylen (Isoamylen) ist der Nitroalkohol ebenfalls nicht zu fassen; aus den im Vakuum dest. Prodd. der Einw. von absol.  $\text{HNO}_3$  in  $\text{CCl}_4$

ließen sich isolieren Nitroisoamylen,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ , fast farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges, stechend riechendes Öl, Kp.<sub>17</sub>  $79-80^\circ$ , u. Nitroisoamylnitrat,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , Kp.<sub>17</sub>  $135^\circ$ , unl. in W., langsam flüchtig mit Dampf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1770—75. 17/9. [9/5.] München, Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

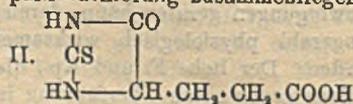
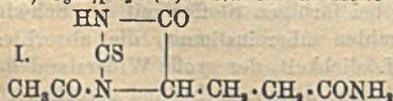
HÖHN.

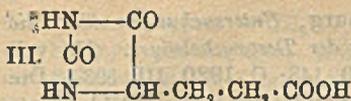
W. Madelung, *Über Indigo*. Die von CLAASZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1015. 49. 2070; C. 1912. I. 1836. 1916. II. 917) und LIFSCHITZ und LOURIE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 897; C. 1917. II. 810) aufgestellten Formelbilder werden einerseits als zu weitgehend, andererseits als zu einseitig in ihren Deutungsverss. bezeichnet. Man kann vorläufig über Verbb. stärkeren Absorptionsvermögens nichts weiter aussagen, das daß sich in ihren Molekülen Stellen höheren und niederen Energiegehalts befinden, die wir als Auxochrome u. Chromophore bezeichnen können, und daß diese sich in einer solchen Lage zueinander befinden müssen, daß das ganze im Molekül befindliche Elektronensystem in mehr oder minder harmonische Schwingungen geraten kann, deren Frequenz bei farbigen Stoffen mit der Schwingungszahl physiologisch wirksamer Lichtstrahlen übereinstimmt, die absorbiert werden. Der hohe F. und Kp, die geringe Löslichkeit, der große Widerstand des Indigos gegen seine Überführung in den molekular dispersen Zustand sprechen für

ein wesentlich höheres Mol.-Gew., als der BAYERSchen Formel entspricht. Es müssen intermolekulare besonders starke Kräfte für den Zusammenhalt der einzelnen Moleküle zu größeren Aggregaten wirksam sein in ähnlicher Weise, wie das für salzartige Verbb. gilt, und da diese Kräfte nur von den CO- oder NH-Gruppen ausgehen können, ist auch auf ihre intramolekulare Wirksamkeit zu schließen. Durch Erhitzen von Indigo mit Chlorzinkammoniak auf eine Temp., die nahe der Zersetzungstemp. liegt, wurde etwas *Diimid* neben *Monoimid* erhalten. Das Diimid ließ sich mit Ketonreagenzien umsetzen, mit Hydroxylamin wurde das *Dioxim* des Indigos, mit Phenylhydrazin ein *Diphenylhydrason* erhalten. Auch mit aliphatischen Aminen läßt sich das Indigoimid umsetzen. Bei Alkylierungsverss. mit Indigweiß wurde mit Dimethylsulfat ein *alkaliuml. Dimethylindigweiß*, mit Benzylchlorid je nach dessen Menge in der Kälte ein *Mono-* und *Dibenzylderiv.* in der Wärme ein *nitrosierbares Dibenzyl-* und ein *Tetrazenzylderiv.* erhalten. Behandeln von Indigo mit Essigsäureanhydrid und Zn-Staub unter Zusatz von wenig Acetylchlorid lieferte ein *Diacetylanhydroindigweiß*. Diacetylindigweiß ist ein O-Deriv. Es wird angenommen, daß bei Acylierung des Indigweiß aus alkal. Lsg. sich primär das O-Acylderiv. bildet, daß aber die CO-Gruppe jedes Acylrestes sogleich mit der NH-Gruppe des zweiten Indoxylrestes in Beziehung tritt. Diese Anschauungen lassen sich auch auf Indigo selbst übertragen, die B. fünfgliedriger Ringe würde die chemische Indifferenz der Gruppen und die große Stabilität des Atomaufbaues des Indigos erklären. Es würden dann sich CO- und NH-Gruppe an den Enden des konjugierten Systems O=C—C=C—NH befinden, eine Anordnung, die auch bei anderen Küpenfarbstoffen wiederkehrt. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 482—83. 27/9. 486—88. 30/9. Freiburg.) SÜVERN.

Mary Johnson, *Farbstoffe [der Pyrazolonreihe]*. Vf. beschreibt zunächst die Darst. und Eigenschaften des *Tartrazins* (vgl. ANSCHÜTZ, LIEBIGS Ann. 306. 1; C. 99. II. 107) und einiger anderer Pyrazolonfarbstoffe, die im Schrifttum kaum erwähnt sind. *Trinatriumsalz des m-Sulfophenylhydrazons des 1-m-Sulfophenyl-3-carboxy-5-pyrazolons*. Isomer dem gewöhnlichen Tartrazin; aus Phenylhydrazin-m-sulfosäure (15 g) und Na-Dioxytartrat (11 g), 65 cem W., 36,4 cem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 cem = 0,053 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und 300 cem A. Ausbeute 70%; aus A. gelbes Pulver, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O. — *Trinatriumsalz des p-Sulfonaphthylhydrazons des 1-p-Sulfonaphthyl-3-carboxy-5-pyrazolons*; aus 2 Molekülen 1,4-Naphthylhydrazinsulfosäure mit Na-Dioxytartrat wie vorstehend. Ausbeute 32%; aus wss. A. tiefrotes Pulver, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O. — *Trinatriumsalz des 5-Sulfonaphthylhydrazons des 1(5-Sulfonaphthyl)-3-carboxy-5-pyrazolons*. Aus 1,5 Naphthylhydrazonsulfosäure (26 g), Na-Dioxytartrat (14,4 g), 70 cem W., 26 cem n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. und 400 cem A. Ausbeute gering; aus wss. A. dunkelrotes Pulver, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> + 14H<sub>2</sub>O. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 176—78. 15/8. Cambridge, University.) RÜHLE.

H. Thierfelder, *Die Konstitution des Glutamins*. Zum Beweis, daß dem Glutamin die Formel HOOC·CH(NH<sub>2</sub>)·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CONH<sub>2</sub> und nicht NH<sub>2</sub>OC·CH(NH<sub>2</sub>)·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·COOH zukommt, wurde Glutamin nach JOHNSON und GUEST (Amer. Chem. Journ. 47. 242; C. 1912. I. 1909) mit Essigsäureanhydrid und NH<sub>4</sub>·CNS in (Thio-2-acetyl-1-hydantyl-5)-propionamid (I.) übergeführt, das mit HCl zu (Thio-2-hydantyl-5)-propionsäure (II.) verseift u. mit Chloressigsäure in Hydantylpropionsäure (III.) verwandelt wurde. II. und III. erwiesen sich identisch mit dem von JOHNSON u. GUEST (l. c.) synthetisch dargestellten Prod. — (Thio-2-acetyl-1-hydantyl-5)-propionamid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S (I). Nadeln u. dicke Stäbchen, pallisadenförmig zusammenliegend.





$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (II). Zur Darst. wird obige Verb. mit der 6-fachen Menge konz. HCl 1 Stde. erhitzt, die Lsg. konz. u. mit Ä. ausgeschüttelt. Der krystallisierte Ätherrückstand betrug 95% der berechneten Menge. Tafeln aus h. W., l. in W., sl. in A. und Ä. Optisch-inaktiv. F. 121°. Beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge 13%ig. Chloressigsäure entsteht *Hydantyl-5-propionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$  (III). Hexagonale Rhomboeder aus W., wl. in Ä., l. in A. Optisch-inaktiv. F. 168°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 192—97. 10/5. [22/3.] Tübingen, Physiol.-Chem. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

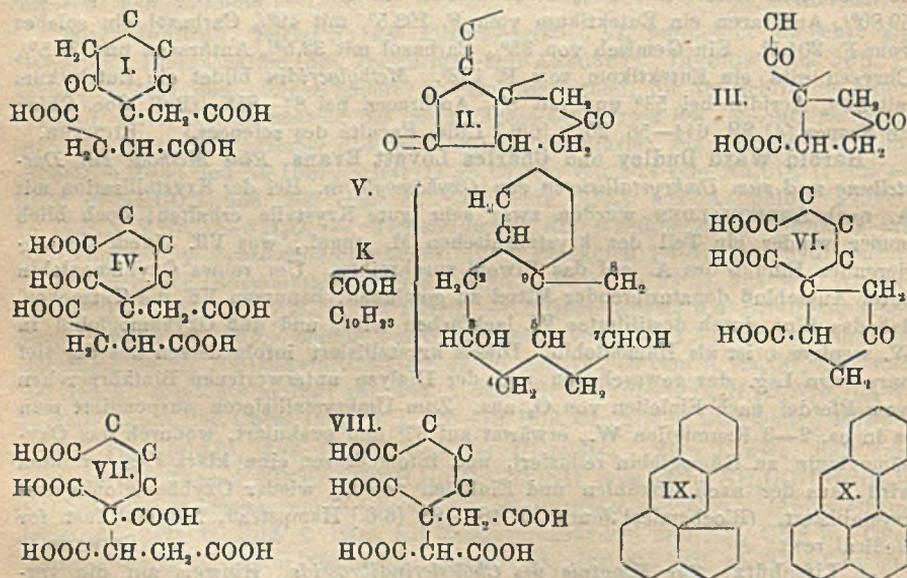
Paul Pascal, *Einfluß der chemischen Konstitution auf die thermischen Eigenschaften binärer Mischungen*. (4. Mitteilung.) *Die Bestandteile der Anthracenöle*. (3. Mitt. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 451; C. 1914. II. 880.) *Anthracen*, *Phenanthren* u. *Carbazol* in binärer oder ternärer Mischung geben eine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen, deren Zus. sich im allgemeinen nur wenig von der der zurückbleibenden Lsg. unterscheidet. Ein Minimum der Schmelzkurve zeigen *Acridin-Carbazol* für 11% Carbazol bei 108°, *Acridin-Anthracen* für 7,7% Anthracen bei 109,5°, *Acridin-Phenanthren* für 50% Phenanthren bei 66,5°. *Reten* gibt eine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen mit Phenanthren mit einem Minimum für 46,7% Phenanthren bei 56,5°. Es ist isodimorph mit Anthracen, Eutektikum für 8,50% Anthracen bei 88,5°, und mit Carbazol, Eutektikum für 3—4% Carbazol bei 86°. *Chrysen* liefert mit 13% Phenanthren ein Eutektikum vom F. 95,5°, mit 59,80% Anthracen ein Eutektikum vom F. 193,5°, mit 49% Carbazol ein solches vom F. 204,5°. Ein Gemisch von 35% Carbazol mit 32,5% Anthracen und 32,5% Chrysen gibt ein Eutektikum vom F. 192°. *Methylacridin* bildet ein Eutektikum mit 54% Acridin bei 53° und mit 8% Anthracen bei 84—85°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 644—56. 20/8. [6/6.] Lille, Faculté des sciences.) RICHTER.

Harold Ward Dudley und Charles Lovatt Evans, *Eine Methode zur Darstellung und zum Umkrystallisieren von Oxyhämoglobin*. Bei der Krystallisation mit A. nach ÄBDERHALDEN wurden zwar sehr gute Krystalle erhalten, doch blieb immer wieder ein Teil der krystallinischen M. ungel., was Vf. einem denaturierenden Einfluß des A. auf das Eiweiß zuschreiben. Um reines Oxyhämoglobin unter Ausschluß denaturierender Mittel zu gewinnen, benutzen Vf. die Tatsache, daß das Blut durch destilliertes W. lackfarben wird, und daß Oxyhämoglobin in W. weniger l. ist als Hämoglobin. Dieses krystallisiert infolgedessen aus der tief purpurnen Lsg. der gewaschenen und der Dialyse unterworfenen Blutkörperchen (vom Pferde) nach Einleiten von  $\text{O}_2$  aus. Zum Umkrystallisieren suspendiert man es in ca. 2—3 Raumteilen W., erwärmt auf 37° und evakuiert, wodurch das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin reduziert, und infolgedessen eine klare Lsg. erhalten wird, aus der nach Abkühlen und Einleiten von  $\text{O}_2$  wieder Oxyhämoglobin auskrystallisiert. (Biochemical Journ. 15. 487—88. [6/6.] Hampstead, National Inst. for medical res.)

SPIEGEL.

I. Lifschütz, *Zur Kenntnis des Cholesterindibromids*. Hinweis auf die verschiedenen Eigenschaften des nach dem Verf. von WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 518; C. 1906. I. 908) u. demjenigen des Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 106. 271; C. 1919. III. 715) hergestellten Cholesterindibromids. F. des ersten 122°, des letzteren 93—94°. Das vom Vf. nach dem Verf. von WINDAUS dargestellte Dibromid schmolz bei 110—111°, nach 2-tägigem Stehen an der Luft bei 101—102°. Vf. vermutet eine Isomerie, bedingt durch die verschiedene Provenienz der Cholesterine. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 286—89. 20/5. [31/3.] Hamburg.) GUGGENH.

Heinrich Wieland und Wilhelm Schulenburg, *Untersuchungen über die Gallensäuren. X. Mitteilung. Der weitere Abbau der Desoxycholsäure.* (IX. vgl. WIELAND und BOERSCH, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 110. 143; C. 1920. III. 593.) Die Säure  $C_{22}H_{34}O_7$ , die durch Hydratisierung ihres Anhydrids, der Brenzcholooidsäure erhalten worden war (vgl. WIELAND, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 108. 311; C. 1920. I. 570), läßt sich mit  $KMnO_4$  zu einer Ketotetracarbonsäure, der *Prosolanellsäure*,  $C_{22}H_{34}O_9$  (I.), oxydieren. Diese geht bei der Dest. im Hochvakuum unter Abspaltung von 1 Mol.  $CO_2$  u. 2 Mol.  $H_2O$  in eine ungesättigte, einbasische Säure, die *Brenzprosolanellsäure*,  $C_{22}H_{30}O_8$  (II.), über, die sich mit überschüssigem Alkali in der Hitze in eine gesättigte 2-basische Säure,  $C_{22}H_{32}O_8$  (III.), verwandelt. Durch rauchende  $HNO_3$  oxydiert sich die Prosolanellsäure zu der 6-basischen Solanellsäure,  $C_{22}H_{34}O_{12}$  (IV.), welche nur noch einen Ring (solus anellus) besitzt. Unter der Annahme, daß der 3. Ring ein 6-Ring ist, gelangt man für den nun aufgeschlossenen Teil der Desoxycholsäure zur Formel V. Zur Darst. der Solanellsäure kann man die Säure  $C_{22}H_{34}O_7$ , auch direkt mit rauchender  $HNO_3$  oxydieren. Bei der thermischen Zers. verwandelt sich die Solanellsäure unter Austritt von  $CO_2$  und  $H_2O$  in die 4-basische Ketosäure, die *Brenzsolanellsäure*,  $C_{22}H_{32}O_9$  (VI.). Bei deren Oxydation entsteht die *Norsolanellsäure*,  $C_{22}H_{32}O_{12}$  (VII. oder VIII.), die auch direkt durch Oxydation der Diketodicarbonsäure,  $C_{22}H_{34}O_5$ , des ersten Oxydationsprod. der Brenzdesoxybilansäure, hat sich die Norsolanellsäure nicht erhalten lassen. Vf. hält es für möglich, daß für das Mol. des Cholesterins und damit dasjenige der Gallensäuren statt des von WINDAUS vorgeschlagenen Strukturbildes (IX.) die Formel X. in Betracht kommt.



*Isomerie der offenen Brenzcholooidsäure.* Bei der Hydratisierung der Brenzcholooidsäure entsteht neben der bereits beschriebenen Ketotricarbonsäure,  $C_{22}H_{32}O_7$ , (vgl. WIELAND, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 108. 311; C. 1920. I. 570), in 30–50% Ausbeute eine isomere  $\beta$ -Form, welche wie die  $\alpha$ -Säure bei der Dest. im Vakuum in Brenzcholooidsäure zurückverwandelt wird.  $KMnO_4$  greift nur langsam an. Rauchende  $HNO_3$  oxydiert langsamer u. führt zu einem Gemisch von Oxydationsprod. Die Isomerie ist eine räumliche, bedingt durch die gegenseitige Lagerung



der beiden Gruppen —  $\text{CH}_2\text{COOH}$  u.  $\text{COOH}$  — diesseits oder jenseits der Ebene des Ketocyclopentanringes. Auf eine Stereoisomerie deutet auch die Linksabdringung der  $\beta$ -Säure, die im Gegensatz steht zur Rechtsabdringung aller anderen analogen Säuren. Die Brenzcholidansäure kommt nur in einer, wahrscheinlich der  $\alpha$ -Form, vor. — *Brenzcholidansäure* kann aus Cholidansäure auch durch Erhitzen im Metallbad auf  $300^\circ$  im gewöhnlichen Vakuum erhalten werden. Ausbeute 75–80%, der Theorie.  $[\alpha]_D^{18} = +55,8^\circ$  (1%, ig., alkoh. Lsg.). — *Säuren*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$ . Die  $\alpha$ -Säure entsteht aus der Brenzcholidansäure zu etwa 70%, bei der Aufspaltung mit wenig überschüssigem Alkali in der Kälte, zu etwa 50% bei der Aufspaltung in der Wärme neben entsprechenden Mengen der  $\beta$ -Säure, welche mit Ä. bei Zimmer-temp. in der Wärme gel. werden.  $[\alpha]_D^{24}$  der zurückbleibenden reinen  $\alpha$ -Säure =  $+90,62^\circ$  (1,216%, ig., alkoh. Lsg.). Die  $\beta$ -Säure erhält man aus der äth. Lsg. durch Ausschütteln mit  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH. Sie fällt nach dem Verjagen des Ä. aus der alkal. Lsg. als Öl, das zu farblosen Blättern erstarrt. F.  $110\text{--}115^\circ$  unter Verlust von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Sll. in allen organischen Lösungsmitteln, außer Bzl. und PAc. Aus h. W. fällt sie als allmählich krystallisierendes Harz. Die im Vakuum entwässerte Substanz krystallisiert aus Ä. und PAc. bei allmählichem Verdunsten, in Krystallwarzen vom F.  $180\text{--}185^\circ$ .  $[\alpha]_D^{10} = -56,3^\circ$  (1%, ig., alkoholische Lsg.). — *Prosolanellsäure*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_6$  (I.). Man löst 7,8 g  $\alpha$ -Ketotricarbonsäure in 58 ccm n. KOH, verd. mit 100 ccm W., versetzt allmählich mit 105 ccm k. gesättigter  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., entfärbt mit  $\text{NaHSO}_3$ , filtriert und säuert mit n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an. Die Säure scheidet sich erst harzig ab, dann krystallisiert sie. Aus verd. Essigsäure zu Kugeln geballte, glänzende Nadelchen. F.  $220^\circ$ .  $[\alpha]_D^{16} = +75,5^\circ$  (1%, ig., alkoh. Lsg.). Bei Zugabe von 2 Äquivalenten alkoh. KOH zur alkoh. Lsg. fällt das 2-fach saure K-Salz amorph. Die Ba-Salze sind in W. l. — *Brenzprosolanellsäure*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (II.). B. bei der Dest. im Hochvakuum bei ca.  $300^\circ$ . Hellgelbes, sprödes Harz, das aus Ä. in zentrisch gruppierten Nadelchen krystallisiert. Farblose Prismen aus Eg. + W. F.  $172^\circ$ . Ll. in A., Aceton, Eg., zl. in Ä., wl. in W., entfärbt  $\text{KMnO}_4$  in Eg. fast sofort. — *Diketodicarbonsäure*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$  (III.). Darst. durch Kochen der 5%, ig., alkoh. Lsg. der Brenzsäure mit 4 Mol. Natriumalkoholat. Das Na-Salz krystallisiert in kreuzweise übereinander liegenden Nadeln. Die freie Säure scheidet sich schwierig ab und krystallisiert aus Ä. allmählich in großen Tafeln, F.  $173^\circ$ , und verliert bei  $225^\circ$  W. unter Rückbildung zum Lacton. — *Solanellsäure* (IV.). B. beim Erhitzen der Prosolanellsäure oder der  $\alpha$ -Säure,  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_7$ , mit rauchender  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade. Nach beendeter Oxydation verd. man mit W. bis zur beginnenden Trübung und verdunstet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KOH, wobei sich die Solanellsäure in farblosen Krusten abscheidet. Ll. in A. und Eg. Aus h. W. in Rosetten aus glitzernden Nadelchen. F.  $202\text{--}203^\circ$  unter Aufschäumen. U. Mk. trigonale und hexagonale Blättchen. Wl. in k. W.  $[\alpha]_D^{14} = +35,1^\circ$  (1%, ig., Lsg.). *Brenzsolanellsäure*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (VI.). B. beim 1-stdg. Erhitzen der Solanellsäure bei  $270^\circ$  im Vakuum. Man krystallisiert die hellbraune Schmelze mit Essigester. Harte, sphärisch begrenzte, wetzsteinförmige Krystalle aus verd. A., F. unscharf  $272^\circ$ . Aus der alkal. Lsg. fällt die Säure beim Ansäuern als schweres, aus traubenförmigen Krystallen bestehendes Pulver. — *Norsolanellsäure*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$  (VII. oder VIII.). Durch Erhitzen der Brenzsolanellsäure mit rauchender  $\text{HNO}_3$  im Wasserbad. Das beim Verd. sich abscheidende Prod. wird aus 50%, ig. Essigsäure umkrystallisiert. Glänzende Nadeln. U. Mk. regelmäßige langgestreckte, flache Prismen. F.  $228\text{--}229^\circ$  unter Schäumen und vorherigem Erweichen.  $[\alpha]_D^{16} = +9,9^\circ$  (1%, ig., alkoh. Lsg.). Bei der Oxydation der Brenzdesoxybiliansäure mit rauchender  $\text{HNO}_3$  entsteht ebenfalls Norsolanellsäure vom F.  $229\text{--}230^\circ$  und mit  $[\alpha]_D^{19} = +10,0^\circ$ . Beim Erhitzen über den F. zers. sich die Substanz weitgehend unter erheblichem Gewichtsverlust, was auf das Vorhandensein einer Gruppe

$\text{>C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  gedeutet wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 167—91. 10/5. [22/2.]

München, Organ.-Chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

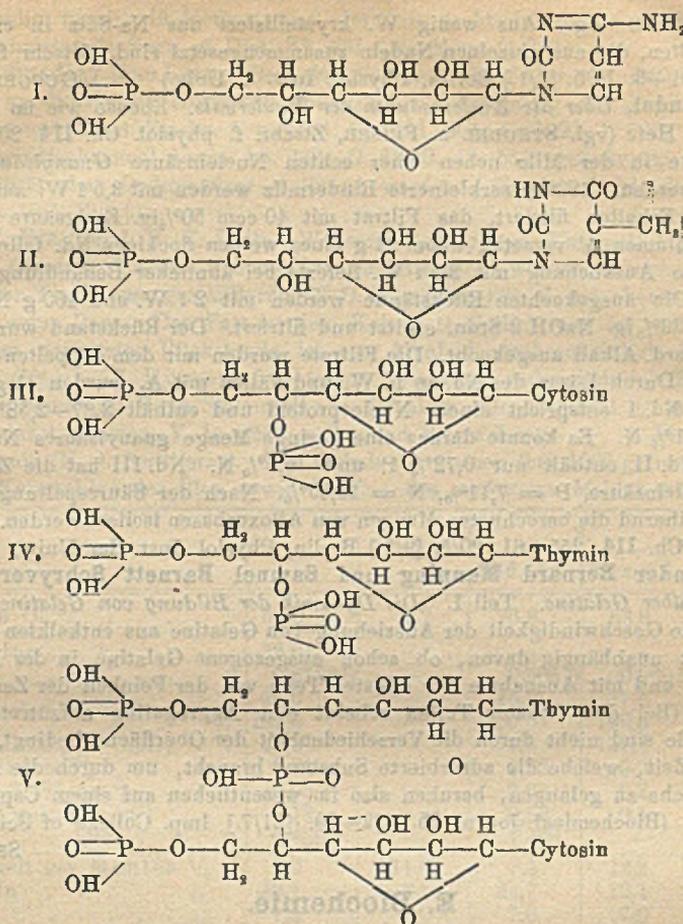
GUGGENHEIM.

S. Edlbacher und Berthold Fuchs, *Über die Einwirkung von  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid auf Proteine*. Die Fähigkeit verschiedener Proteine, durch  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid substituiert zu werden, wurde durch Ermittlung der Sulfonierungszahlen quantitativ verfolgt. Als Sulfonierungszahl gilt diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Naphthalinsulfogruppen auf je 100 N ausfallen. Sie wurde ermittelt durch N- u. S-Best. der mit Naphthalinsulfochlorid substituierten Proteine, wobei der S-Gehalt der nichtsubstituierten Eiweißkörper in Abzug kam. Die Sulfonierung der Protamine wurde nach HIRAYAMA (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 285; C. 1909. I. 1582) ausgeführt. Von den anderen Eiweißkörpern wurden je 5 g in 200 ccm W. und 20 ccm n. NaOH gel., mit 5 g  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in 100 ccm Ä. 2 Stdn. geschüttelt, dann Sulfochlorid mit Ä. entfernt und mit Essigsäure angesäuert, wobei das sulfonierte Protein ausfiel. Die Sulfonierungszahlen waren für Clupein 16,1, Salmin 18,0, Sturin 16,0, Thymushiston 15,1, Gelatine 13,5, Casein 11,7, Edestin 9,2. Gegenüber den stark schwankenden Formoltitrierungs- und N-Methylzahlen (vgl. EDLBACHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 80; C. 1921. I. 908) zeigen die Sulfonierungszahlen nur relativ geringe Schwankungen. Sie scheinen vom Lysingehalt unabhängig zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 133—35. 10/5. [7/3.] Heidelberg, Inst. f. Eiweißforsch. der Univ.)

GUGGENHEIM.

S. J. Thannhauser und Berta Ottenstein, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel. XII. Mitteilung. Die Hydrolyse der Thymusnucleinsäure mit Pikrinsäure. Über die Zusammensetzung der Thyminsäure*. (XI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 17; C. 1921. III. 1295.) Bei der Spaltung der aus dem Na-Salz über die Pb-Verb. dargestellten freien Thymusnucleinsäure mit h. Pikrinsäurelg. gelingt es, wie bei der Hefenucleinsäure (vgl. THANNHAUSER und DORFMÜLLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 104. 75; C. 1918. II. 835) die Purinnucleotide abzuspalten, während die Pyrimidinnucleotide unzers. bleiben. Die abgespaltenen Purinpikeate fallen schon während des Kochens aus, die Pyrimidinnucleotide bleiben gel. Man extrahiert die überschüssige Pikrinsäure mit Ä. und konz. Mit A. fällt eine amorphe, klebrige Substanz. Diese, sowie die alkoh.-wss. Mutterlauge geben mit alkoh. Brucinlg. kristallisierte Brucinsalze. Die Mutterlauge der aus dem in A. unl. Körper gewonnenen Brucinsalze gibt mit absol. A. eine amorphe Fällung, die brucinhalzig ist, sich an der Luft verfärbt und zerfließt. Durch fraktionierte Krystallisation wurden erhalten die Brucinsalze einer Cytosinhexosephosphorsäure (I.), einer Thyminhexosephosphorsäure (II.), einer Cytosinhexosediphosphorsäure (III.) u. einer Thyminhexosediphosphorsäure (IV.), ferner 2 Brucinsalze unaufgeklärter Zus. Die Thyminhexosediphosphorsäure, sowie die von LEVENE u. JACOBS (Journ. Biol. Chem. 12. 411; C. 1912. II. 1672) isolierte Cytosinhexosediphosphorsäure kommen im Thymusnucleinsäuremol. wahrscheinlich nicht jedes für sich als Mononucleotid vor, sondern durch eine Phosphorsäurebrücke vereinigt (V.). Bei der Hydrolyse bleibt dieser doppelseitig verankerte Phosphorsäureester einmal an der Cytosinhexosephosphorsäure, einmal an der Thyminhexosephosphorsäure haften, was die gleichzeitige Entstehung von Pyrimidinhexosemono- und -diphosphorsäuren bei der pikrinsauren Hydrolyse erklärt. Ein einheitlicher Körper nach Art der von FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 102. 262; C. 1918. II. 904) beschriebenen Thyminsäure entsteht bei der milden sauren Hydrolyse nicht.

*Brucinsalz der Cytosinhexosephosphorsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2\text{P}$  (I.). Dargestellt aus dem in A. unl. Teil der Pyrimidinnucleotide. Doppelseitig zugespitzte Spindeln aus 35%ig. A., F. 215—216°. — *Brucinsalz der Thyminhexosephosphorsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{P}$  (II.). Aus der Mutterlauge des vorigen, prismatische Nadeln aus 35%ig. A.



F. 190—192°. — *Brucinsalz der Cytosinhexosediphosphorsäure*,  $C_{10}H_{17}O_{15}N_3P_2$  (III.), mit 4 Mol. Brucin. Aus 35%ig. A. umkrystallisiert. Kleine, in Drusen angeordnete Nadelchen. F. 200—202°. — *Basisches Brucinsalz der Cytosinhexosediphosphorsäure*,  $C_{10}H_{17}O_{15}N_3P_2$ , mit 2 Mol. Brucin. Aus 35%ig. A. tönchenförmige Krystalle, F. 226—227°. — *Brucinsalz der Thyminhexosediphosphorsäure*,  $C_{11}H_{18}O_{15}N_2P_2$  (IV.), aus dem mit A. I. Teil der Pyrimidinnucleotide. Aus 35%ig. A. feinste, seidenglänzende Nadeln, F. 186—187°. Aus der Mutterlauge des vorigen wurden noch 2 Brucinsalze erhalten, die in makroskopischen, rechtwinkligen Prismen vom F. 175—180° krystallisierten. Ihre Konst. konnte nicht aufgeklärt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 39—50. 30/4. [31/1.] München, II. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

H. Stedel und E. Peiser, *Über die Hefenucleinsäure*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 42; G. 1920. I. 221.) Es konnte dargetan werden, daß das hefenucleinsäure Na, von BOEHRINGER, Mannheim, 12—14% guanylsaurer Na enthält. Zu dessen Isolierung werden 50 g hefenucleinsäures Na in möglichst wenig W. gel. und mit Na-Acetat nahezu gesättigt. Der entstehende Nd. wird ausgeschleudert und mehrmals aus h. 20%ig. Na-Acetatlg. umgel. L. man in NaOH und fällt mit dem 5-6fachen Volumen A., so scheidet sich das *basische Na-Salz der Guanylsäure*,  $C_{10}H_{11}O_8N_2PN_3$ , als krystallinisch erstarrendes Öl und in Nadeln

ab. Ausbeute 6—7 g. Aus wenig W. krystallisiert das Na-Salz in cm-großen Krystallplatten, die aus einzelnen Nadeln zusammengesetzt sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 201—3. 10/5. [7/1] Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Stendel, *Über die Nucleinsäuren der Rindermilz*. Ebenso wie im Pankreas und in der Hefe (vgl. STEUDEL u. PEISER, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 201; vorst. Ref.) konnte in der Milz neben einer echten Nucleinsäure *Guanylsäure* nachgewiesen werden. 4830 g zerkleinerte Rindermilz werden mit 3,5 l W. ausgekocht, nach dem Erkalten filtriert, das Filtrat mit 40 ccm 50%<sub>ig</sub> Essigsäure und dem gleichen Volumen A. versetzt, wobei 34 g eines weißen flockigen Nd. fallen (Nd. I). Eine zweite Auskochung mit 3,5 l W. lieferte bei ähnlicher Behandlung 5 g Nd. (Nd. II). Die ausgekochten Rückstände werden mit 2 l W. und 400 g Na Acetat + 25 ccm 33%<sub>ig</sub> NaOH 2 Stdn. erhitzt und filtriert. Der Rückstand wurde nochmals mit verd. Alkali ausgekocht. Die Filtrate wurden mit dem doppelten Volumen A. gefällt. Durch Lösen des Nd. in h. W. und Fällen mit A. wurden 41 g Nd. III erhalten. Nd. I entspricht einem Nucleoprotein und enthält 2,37—2,58% P und 15,03—15,11% N. Es konnte daraus eine geringe Menge guanylsaures Na isoliert werden. Nd. II enthält nur 0,72% P und 15,4% N. Nd. III hat die Zus. einer echten Nucleinsäure, P = 7,11%, N = 12,65%. Nach der Säurespaltung konnten daraus annähernd die berechneten Mengen von Alloxurbasen isoliert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 255—61. 20/5. [9/3.] Berlin, Physiol. Inst. der Univ.) GU.

Alexander Bernard Manning und Samuel Barnett Schryver, *Untersuchungen über Gelatine*. Teil I. *Die Dynamik der Bildung von Gelatine aus dem Ossein*. Die Geschwindigkeit der Ausziehung von Gelatine aus entkalkten Knochen bei 100° ist unabhängig davon, ob schon ausgezogene Gelatine in der Lsg. vorhanden ist, und mit Ausnahme der feinsten Teile von der Feinheit der Zermahlung abhängig. (Bei den feinsten Teilen scheint eine Aggregation aufzutreten.) Die Unterschiede sind nicht durch die Verschiedenheit der Oberfläche bedingt, sondern durch die Zeit, welche die adsorbierte Substanz braucht, um durch die Poren an die Oberfläche zu gelangen, beruhen also im wesentlichen auf einem Capillaritätsphänomen. (Biochemical Journ. 15. 523—29. [21/7.] Imp. College of Science and Technol.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

H. Colin, *Die Kohlenhydrate des Zuckerrübenblattes*. (Vgl. Vf., Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 38. 61; C. 1921. I. 632.) An Hand eigener u. anderer Unterss. wird gezeigt, daß im Rübenblatt die Assimilation der CO<sub>2</sub> bis zur B. von *Saccharose* vor sich geht, daneben ist Invertzucker vorhanden. Bei der Wanderung des Zuckers nach der Wurzel wird die Saccharose invertiert, wodurch der osmotische Druck in den Gefäßen erhöht und der Säfteverlauf gesteigert wird. Dasselbe findet statt bei der Wanderung anderer Reservestoffe, wie des *Inulins* u. der *Stärke*, die beide auch nicht als solche wandern. In der Rübenwurzel findet wieder die Synthese zu Saccharose statt; über die hierbei eintretenden Vorgänge ist zurzeit nichts bekannt. Die plötzliche Umwandlung des Invertzuckers zu Saccharose in Höhe des Rübenhalses ist sehr bemerkenswert; die Blattstiele enthalten am Grunde, wo sie also in den Rübenhals übergehen, bereits fast ausschließlich wieder Saccharose; es ist aber keine genügend ausgebreitete Zwischenschicht bekannt, in der man den Übergang des Invertzuckers in Saccharose unmittelbar wahrnehmen könnte. Ähnlich sind die Verhältnisse bei der Zichorie, in deren Blättern keine Spur *Inulin* nachweisbar ist, selbst am Grunde der Blattstiele nicht, wo der Saft noch deutlich rechtsdrehend ist; die anliegenden Teile der Knolle ent-

halten Inulin bereits in Mengen, und der Saft dreht da stark nach links. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 38. 331—38. März. [1/3.\*]) RÜHLE.

Ida Smedley-Mac Lean, *Bemerkungen über die Natur des Hefefettes*. (Entgegnung an die Herren HINSBERG und ROOS). Entgegnung zur Bemerkung von HINSBERG und ROOS (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 304; C. 1921. I. 738), in welcher die früher (Biochemical Journ. 14. 483; C. 1920. II. 554) geäußerten Zweifel an der Identität der *Dodecensäure* motiviert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 199—200. 10/5. [9/3.]) GUGGENHEIM.

G. T. Bray und H. T. Islip, *Weiterer Beitrag zur Untersuchung südamerikanischer Ölsaaten*. Es sind 4 neue Ölsaaten untersucht worden, u. zwar 1. „Cupu“-Samen, von *Theobroma grandiflorum* (N. O. Sterculiaceae); V. an oberen Amazonasstrom, Provinz Para. Das Fett ist dem Kakaofett ähnlich und ist wahrscheinlich eßbar. Im entfetteten Rückstande ist ein Alkaloid, wahrscheinlich *Theobromin*, enthalten (1%). — 2. Hymenaeefrüchte von *Hymenaea*, wahrscheinlich *H. Courbaril* (N. O. Leguminosae); V. in Südamerika u. Jansaika. Der Ölgehalt ist unbedeutend. — 3. Parinariumsamen, V. in Südamerika und Sierra Leone. — 4. Platoniasamen von *Platonia* (N. O. Guttiferae). Der Gehalt der Samen (bei 100° getrocknet) an Öl und die Kennzahlen des Öles, sowie die Zus. des entfetteten Mehles waren:

	1.	2.	3.		4.
			Süd.-Am.	Sierra L.	
Gehalt an Öl % . . . . .	53,0	7,2	76,8	63,8	77,5
F. des Öles . . . . .	32,0 <sup>o</sup>	—	—	—	31,0 <sup>o</sup>
D. . . . .	0,8522 <sup>1)</sup>	—	0,905 <sup>1)</sup>	0,969 <sup>2)</sup>	0,8782 <sup>1)</sup>
SZ. . . . .	44,0	—	16,2	17,4	46,4
VZ. . . . .	187,8	—	200,5	192,3	199,5
Jodzahl (HÜBL, 17 Stdn) . . . . .	44,8	—	77,3	157,1	77,8
Unverseifbares % . . . . .	0,91	—	0,76	0,7	3,63
Flüchtige l. Säuren <sup>3)</sup> . . . . .	0,08	—	2,68	0,2	0,13
Flüchtige unl. Säuren <sup>3)</sup> . . . . .	0,12	—	0,52	0,4	0,37
[n] <sub>D</sub> <sup>40</sup> . . . . .	1,456	—	1,469	—	1,469
Feuchtigkeit des Mehles % . . . . .	9,9	11,0	7,4	12,2	9,2
Rohprotein . . . . .	18,7	7,1	24,7	12,1	14,3
Fett . . . . .	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Rohfaser . . . . .	14,3	5,5	8,2	8,9	13,4
Asche . . . . .	6,3	1,7	6,1	3,7	9,9

<sup>1)</sup> D.<sub>15</sub><sup>100</sup>. — <sup>2)</sup> D.<sub>15</sub><sup>15</sup>. — <sup>3)</sup> cem <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. KOH auf die flüchtigen Säuren von 5 g Öl.

Das Cupuöl scheint allein von Bedeutung werden zu können. (Analyst 46 325—27. August. Imp. Inst., S. W.) RÜHLE.

Jacob Meisenheimer, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Hefe*. II. Mitteilung. *Die Purinbasen und Diaminosäuren*. Ergebnisse. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 104. 229; C. 1919. III. 273.) In autolytisch und mit Salzsäure hydrolysiertes Hefe wurde der Gehalt an Purinbasen und Diaminosäuren festgestellt, was im Zusammenhang mit den früheren Verss. zu folgendem Ergebnis führte: Bei der Aufspaltung des Hefeweißes werden — ohne erkennbaren Unterschied zwischen Ober- und Unterhefen — erhalten: 8% vom Gesamt-N in Form von NH<sub>3</sub>; 12% in Form von Purin- und Pyrimidinbasen (4% Guanin, 4% Adenin, 2,4% Cytosin [?], 1,6% Uracil [?]), 20% als Diaminosäuren (10% als Histidin u. Arginin, 10% als Lysin); 60% als Monoaminosäuren (0,5% als Glykokoll, 10—15% Alanin, 10—15% Valin, 5—10% Leucin, 2% Prolin, 8% Phenylalanin, 3,5% Asparaginsäure, 6% Glutaminsäure, 2% Tyrosin, 0,5% Tryptophan, 2% Cystin und andere Schwefelverb., 4,5% Oxprolin [?], ferner 0,5% Cholin und 0,5% Glucosamin. Bei Zugrundelegung dieser Werte müßte die Hefe ungefähr 68% Amino-N nach VAN

SLYKE enthalten und 32% Nichtamino-N. Im Autolysesaft einer Unterhefe wurde das Verhältnis jedoch wie 60:40 gefunden. Auch in verschiedenen Fraktionen des Hefeeiweißhydrolysates wurde das Verhältnis stets niedriger gefunden, als sich nach den obigen Zahlen berechnet. Z. B.: Nach Entfernung von  $\text{NH}_3$  und Humin-N 64:36 und 68:32 (berechnet 74:26). Im Filtrat der Phosphorwolframsäure Lsg. wie 76:24, 75:25, 78:22 (berechnet 86:14). Danach müßte der Gehalt der Hefe an Stoffen mit Nichtamino-N höher sein als die obige Zusammenstellung angibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 205—49. 20/5. [21/3.] Berlin, Chem. Inst. der Landwirtschaftl. Hochschule, Greifswald, Univ.) GUGGENHEIM.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Urban Olsson, *Über Vergiftung der Amylase durch Schwermetalle und organische Stoffe. Vorläufige Mitteilung.* Bei Vergiftung von Amylase mit  $\text{AgNO}_3$  verhält sich die Giftwrkg. proportional zu der Giftmenge. Die Inaktivierung der Enzymlysgg. auf die Hälfte tritt bei einer  $\text{AgNO}_3$ -Konz. von  $2,1 \cdot 10^{-7}$ -n. ein. Verss. mit  $\text{AgCl}$ - und  $\text{AgCN}$ -Lsgg. geben eine relativ gute Übereinstimmung mit den  $\text{AgNO}_3$ -Verss. Bei konstanter Giftmenge nimmt die Giftwrkg. zu, wenn die Enzymmenge vermindert wird. Nach der Ag-Vergiftung zeigte sich eine wenn auch schwache Selbstregeneration des Enzyms. Während bei Ag die Vergiftung momentan ist, beansprucht ihr Eintreten bei Cu eine gewisse Zeit; sie scheint von einer Selbstregeneration begleitet zu sein. Bei der Vergiftung mit Anilin tritt Inaktivierung zur Hälfte bei einer Konz. von 0,15-n. Anilin ein. — *Darst. von Amylase.* 900 g Gerste werden 3 Tage gekeimt mit 300 g Seesand gut zerrieben, in 1,5 l W. aufgeschlämmt und bei Zimmertemp. 2 Tage stehen gelassen. Das mit Toluol versetzte Filtrat wird in Kollodiummembranen gegen destilliertes W. dialysiert. Diese Amylaselsgg. enthalten pro cem 0,55—1,44 mg Trockenrückstand. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 51—71. 30/4. [10/2.] Stockholm, Biochem. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

Hans v. Euler und Olof Svanberg, *Über die Regeneration inaktivierter Saccharase durch Dialyse.* (Vgl. OLSSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 51; vorst. Ref.) Durch Dialyse konnte die enzymatische Aktivität von Saccharaselsgg., welche mit  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  oder Anilin inaktiviert waren, regeneriert werden. Nach den Metallsalzzusätzen trat nie vollständige Regeneration ein, wohl aber nach Anilin. Die Saccharase ließ sich aus einem sehr aktiven Trockenpräparat (3 g) mit Anilin nicht extrahieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 137—48. 10/5. [15/2.] Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) GUGGENHEIM.

Oscar Loew, *Bemerkungen zu Pfeiffers Entgegnung in betreff der richtigen Anstellung von Topfversuchen.* Entgegnung auf die Widerlegung der vom Vf. (Journ. f. Landw. 68. 225; C. 1921. III. 180) gemachten Einwände gegen die Ausführung der Topfverz. von PFEIFFER und RIPPPEL (Journ. f. Landw. 69. 1; C. 1921. III. 180). (Journ. f. Landw. 69. 163—64. Sept.) BERJU.

Th. Pfeiffer und A. Rippel, unter Mitwirkung von Charlotte Pfothenhauer, *Über den Verlauf der Nährstoffaufnahme und Stofferzeugung bei der Gersten-, bezw. Bohnenpflanze.* Die dreijährigen Verss. der Vff. haben ergeben, daß die Aufnahme der Mineralstoffe u. des N der Trockensubstanzerzeugung der Pflanzen etwas vorseilt, doch gilt dies selbst von dem K bei weitem nicht in dem Maße, wie dies vielfach behauptet worden ist. Eine Abwanderung von Aschenbestandteilen durch die Wurzeln in den Boden findet auch zur Zeit der Reife der Pflanzen nicht statt. Gerste, Zuckermohrhirse und Senf weisen eine geringere, Hafer, Erbsen und Bohnen dagegen eine größere Wachstumsintensität auf. Vff. vermuten, daß diese Unterschiede mit dem verschiedenen Aufschließungsvermögen swl. Bodenbestandteile durch die Pflanzen-

wurzeln im Zusammenhang stehen. (Journ. f. Landw. 69. 137—63. Sept. [März] Breslau.) BEERJ.

E. Gildemeister, *Über Ersatz der Nutrose in Bakteriendifferentialnährböden*. Die Vollwertigkeit der nach LEUCHS (Dtsch. med. Wechschr. 46. 1415; C. 1921. I. 331) mit Serumalkalialbuminat statt Nutrose hergestellten BARSIEKOWschen Nährböden wird bestätigt. Ebensogut aber eignet sich lediglich mit destilliertem W. 1:10 oder 1:20 verd. und 1 Stde. auf 100° erhitztes, dabei fast oder völlig klar bleibendes Rinderserum. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 75—76. 1/9. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

S. Plasaj und E. Pribram, *Beiträge zur Systematik der Mikroorganismen. Zur Systematik der Bacteria bipolaria. Bakterien der hämorrhagischen Septikämie im weiteren Sinne*. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft 117. 86. 468; C. 1921. I. 776. III. 668.) Nähere Angaben über die Unters. in dieser Gruppe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 87. 1—15. 1 Tafel. 1/9. Wien, Staatl. Serotherapie. Inst.; KRÄLSche Sammlung.) SPIEGEL.

H. v. Euler und A. Pettersson, *Vitamine B (Biokatalysatoren) und Coenzyme*. In Weiterführung früherer Arbeiten (EULER u. LAURIN, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. 28; C. 1920. III. 96) versuchten Vff., das Verhältnis der von verschiedenen wasserl. Vitaminen an einer Heferasse hervorgerufenen Wachstums- und Gärungsbeschleunigung zu ermitteln. Diese aus Hefe, Citronen und Weizenkeimlingen isolierten Vitamine werden Biokatalysatoren genannt. Als wesentliche Aufgabe erschien dabei die Feststellung, ob die Wrkgg. der Vitamine auf Wachstum und Gärung dadurch miteinander in Beziehung stehen, daß die betreffenden Katalysatoren an der B. der lebenswichtigen Enzyme, speziell der Gärungs-, bezw. Atmungsenzyme, beteiligt sind. Die volumetrischen Gärverss. und die Zellenzählungen in der THOMA-ZEISSschen Kammer führten zu folgendem Ergebnis: Durch Zusatz der aus Citronen und Weizenkeimlingen isolierten Biokatalysatoren kann die Gärung von Galaktose und Saccharose um rund 100% beschleunigt werden, wobei die Zellenzahl um 20% in einzelnen Versuchsreihen nur um 10% steigt. Die Beschleunigung des Zellenzuwachses ist nicht proportional der zugesetzten Menge des Katalysators, sondern nimmt mit steigender Menge zu. In noch höherem Maße zeigt sich diese Disproportionalität in bezug auf die Gärungsbeschleunigung, welche auch bei Anwendung eines aus Hefe isolierten Hefekatalysators auftritt. Bei einer Unterhefe war das Verhältnis des relativen Zellenzuwachses und der relativen Gärungsbeschleunigung ein ganz anderes als bei einer Oberhefe. Die Verss. an Trockenhefe und Dauerhefe zeigen, daß der Coenzymgehalt dieser Präparate nicht maximal ist für die vorhandenen Gärungsenzyme, indem durch Zusatz der verschiedenen Biokatalysatoren eine erhebliche Gärungsbeschleunigung erzielt werden kann. Es zeigt sich, daß die Enzyymbildung in der lebenden Zelle nicht die einzige Ursache der Gärungsbeschleunigung durch die Biokatalysatoren ist. Ein in absol. A. l. Hefenvitamin beeinflusst die Gärung nur wenig. Der aus der Unterhefe dargestellte Biokatalysator übt auf dieselbe Unterhefe wie auf Saccharomyces Thermanitonus einen Wachstumsreiz aus, der in beiden Fällen annähernd dieselbe Beschleunigung (32—45%) herbeiführte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 4—16. 10/5. [12/1.] Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) GUGGENHEIM.

E. Salkowski, *Über die Cellulose der Flechten und Hefe, sowie über den Begriff „Hemicellulose“ und die Hefeautolyse*. Die Cellulose der isländischen Flechte, welche mit 2%ig. KOH ausgekocht und frei von Lichenin und Isolichenin war, erwies sich bei der Spaltung mit 6%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 2 Atmosphären zu 64% leicht hydrolysierbar, enthält also *Hemicellulose*. Ungel. verblieb neben Huminstoffen ein der Natur nach nicht geklärter Rückstand. Auch aus Hefe dargestellte Cellulose (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3325) zeigte einen Gehalt von Hemicellulose,

der jedoch je nach der Art der Herst. zwischen 40,20 u. 62,19% schwankte. Nur wenn Cellulose einigermaßen rein vorliegt, kann man entscheiden, ob es sich um Cellulose oder Hemicellulose handelt. Die Hefecellulose ist nicht einheitlicher Natur. Durch Erhitzen mit W. erhält man bei 2 $\frac{1}{2}$  Atmosphären eine kautschukartige, in W. unl. Substanz, die keine J-Rk. gibt, die sogenannte *Achroocellulose* u. eine l. mit positiver J-Rk., die *Erythrocellulose* oder Erythrohydrocellulose. Bei der Hefeautolyse kommt als Quelle der Glucose nur die Cellulose in Betracht, welche durch die Cellulase hydrolysiert wird, und zwar hauptsächlich die Erythrocellulose, während die Achroocellulose ungel. zurückbleibt. Das *Hefegummi* ist bei der B. der Glucose nicht beteiligt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 31—38. 30/4. [2/2.] Berlin, Pathol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**E. Salkowski**, *Über Hefegummi und Saccharase*. Vf. weist auf seine frühere Arbeit hin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 124; C. 1909. II. 1068), deren Ergebnisse im Widerspruch stehen zu der Behauptung von SVANBERG (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 104; C. 1921. I. 912), wonach Hefegummi und Saccharase nicht voneinander getrennt werden können und in chemischer Beziehung zueinander stehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 307—8. 20/5. [12/3.]) GUGGENHEIM.

**Ide**, *Eine Berliner Kritik des Bios*. Gegen die von LINDNER (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 79; C. 1920. I. 431) vertretene Anschauung, daß die Annahme eines „Bios“ nicht mehr nötig ist, wird die Frage aufgeworfen, warum einige eg Bios in stunde sind, die fettige Degeneration der Hefen zu verhindern und ihnen ihre Lebensfähigkeit wiederzugeben. Das Bios ist seit 1919, wenn nicht identisch, so wenigstens untrennbar von dem Anti-Beriberivitamin. In Amerika, in England und an der wiederaufgerichteten Universität Löwen ist diese Frage eine der meist studierten. (C. r. soc. de biologie 85. 253—54. 2/7. [25/6.]\* Löwen, Univ.-Inst. für experiment. Pharmakodynamie.) ARON.

**Ph. Bionrge**, *Der Begriff des „Bios“*. 26 Gefäße mit 125 cem biosfreiem Nährboden wurden mit 1 cem einer stark gärenden Hefeslg. beimpft. 23 davon, obwohl mit Millionen, wenn nicht Milliarden Hefezellen besiecht, blieben nach 4 Wochen nur in langsamem Wachstum, während 3 schon nach 12 Tagen eine reichliche Vermehrung der Hefe zeigten. Die Wrkg. der Luft kann nicht, wie LINDNER (vgl. Ztschr. f. techn. Biologie 7. 79; C. 1920. I. 431) glaubt, hieran schuld sein. Was man *Coenzym*, *Vitamin* oder „Bios“ nennt, ist nicht nur eine Frage der Worte. Weit davon entfernt, sich verflüchtigt zu haben, hat der Begriff des Bios eine Bedeutung, deren Tragweite wir noch nicht zu übersehen vermögen. (C. r. soc. de biologie 85. 254—56. 2/7. [25/6.]\* Löwen, Univ.-Inst. Carnoy.) ARON.

**Ludwig Bogendorfer**, *Das Verhalten des Streptococcus erysipelatos. s. haemolyticus gegenüber der baktericiden Leukocytenwirkung*. Im Gegensatz zu verschiedenen Pneumokokkenstämmen, Typhusbacillen und Streptococcus viridans zeigte sich der Erysipelstreptococcus vollkommen resistent gegen baktericide Leukocytenwrkg. (Münch. med. Wchschr. 68. 1110. 2/9. Hamburg-Eppendorf, Med. Univ.-Poliklin.) BORINSKI.

**E. B. Fred und Andrey Davenport**, *Der Einfluß von organischen Stickstoffverbindungen auf die nitratbildenden Organismen*. Die aus Böden mittels OMELIANSKISCHER Nährsg. gezüchteten Nitrobakterien wachsen in Nährböden aus Nährstoff HEYDEN mit u. ohne Nitrit unter Wahrung der Nitrobildungsfunktion. In bloßer Lsg. von Nährstoff HEYDEN u. in Peptonfleischinfus wachsen sie nicht, u. Fleischextrakt (1%ig. Lsg.) erwies sich als direkt giftig. Diese Giftwrkg. wird schon durch Verd. mit W. 1 : 1 aufgehoben, die wirksame Substanz ist nicht mit Wasserdampf flüchtig, l. in Ä. und A. In 1%ig. Lsgg. von verschiedenen eiweißhaltigen Stoffen überleben die Bakterien 2—6 Wochen. Die Nitritoxydation erfolgt schnell in Kulturen, die geringe Mengen von organischem N enthalten; Asparagin, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,



Harnstoff wirken verzögernd. (Soil science 11. 389—404. Univ. of Wisconsin, Agric. exp. Stat.; Ber. ges. Physiol. 8. 493. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**A. Netter, E. Cesari und H. Durand, Nachweis der Aktivität des Encephalitisvirus in den Nervenzentren 15 Monate nach dem Auftreten. Anwesenheit dieses Virus in den Speicheldrüsen.** Durch BERKEFELDSche Filter filtrierte Emulsion von Gehirnteilen eines 15 Monate nach dem Auftreten einer Encephalitis Verstorbenen riefen, bei Kaninchen injiziert, typische Encephalitis hervor. Emulsionen der Speicheldrüsen dieser Encephalitis Kaninchen, anderen Tieren intracranial injiziert, riefen wieder typische Encephalitis hervor. Die Filtrate der Gehirn- und Speicheldrüsenemulsionen erwiesen sich, in 50%ig. Glycerin 21, bzw. 32 Tage aufbewahrt, ebenfalls noch als virulent. (C. r. soc. de biologie 84. 854—55. 14/5.\*) ARON.

**Hubert Bunyee, Das Sauerwerden von Rindfleisch, verursacht durch den Bacillus Megatherium.** Die Säuerung des Rindfleisches durch obigen Pilz tritt innerhalb eines 2 weiten Temp.-Intervalles ein, jedoch nicht bei Abwesenheit von O u. unter B. von Propionsäure. Der Bacillus Megatherium ist nicht pathogen für Vers.-Tiere (Kaninchen, Guinea-Schweine) und erzeugt keine merklichen Toxinmengen, wenn er auf rohes Rindfleisch übertragen wird. (Journ. Agricult. Research 21. 689—98. 1/8. Bureau of Animal Industry.) BERJU.

### 3. Tierchemie.

**Dankwart Ackermann, Über die Extraktstoffe von Melolontha vulgaris.** II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. Biologie 71. 193; C. 1920. III. 493.) Das nach dem Auftreten von Putrescin bereits wahrscheinliche V. von Arginin in Melolontha konnte jetzt nachgewiesen werden (d-Form) Sowohl Kreatinin als Methylguanidin fehlen. (Ztschr. f. Biologie 73. 319—21. 20/9. [20/4.] Würzburg, Physiol. Inst.) SPIEGEL.

**Emil Abderhalden, Isolierung von Aminosäuren aus Blut.** Bei der Dialyse von Serum und Plasma aus defibriertem Blut, welche unter sterilen Bedingungen derart durchgeführt wurde, daß man 1 l Serum gegen ca. 50 l W. dialysierte, konnten nach Verarbeitung von 10 l Rinderblutplasma, 5 l Pferdeplasma, 50 l Pferde- und 500 l Rinderserum gegen 100 g Aminosäuren isoliert werden, unter denen sich alle bisher bekannten Mono- und Diaminosäuren finden. Substanzen mit Biuretreaktion oder polypeptidartige Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 250—54. 20/5. [23/3.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) GÜGGENHEIM.

**Emil Abderhalden, Weitere Untersuchungen über den Gehalt des Chymus verschiedener Darmabschnitte an einzelnen Aminosäuren und Polypeptiden.** In Weiterführung früherer Verss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 315; C. 1913. I. 548) wurden 30 Rinderdärme im Abschnitte von 2 m abgebunden, der Inhalt aus gleichen Abschnitten vereinigt, ausgekocht u. das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die Legg. zeigten alle Biuretreaktion, und die Rk. auf die bekannten Aminosäuren, nur im unteren Abschnitt des Ileums war die Rk. auf Tryptophan, Cystin und Tyrosin sehr schwach. Der mit Phosphorsäure fällbare Anteil wurde mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und mit  $\text{HgSO}_4$  in verschiedene Fraktionen zerlegt. Aus dem mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  erzielten Nd. konnten keine einheitlichen Polypeptide abgetrennt werden. Aus dem  $\text{HgSO}_4$ -Nd. wurde ein Dipeptid erhalten, das wahrscheinlich mit *Leucyltryptophan* identisch war.  $[\alpha]_D^{20}$  in n. HCl = + 5,10°. F. 148° nach vorherigem Sintern. Ll. in h. W., swl. in A. Nach der Spaltung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnten Tryptophan und Leucin isoliert werden. Mit Naphthalinsulfoclorid entsteht eine schmierige Verb., aus welcher bei der Spaltung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wenig Naphthalinsulfocystin u. -tryptophan isoliert werden konnte. Möglicherweise ist dem Dipeptid noch 1-Tryptophyl-leucin beigemengt. *Tryptophan* und aminosäurehaltige Polypeptide geben in verd. Lsg. mit Phosphorwolframsäure eine violettrotliche Färbung. Außer Tryptophyl-

leucin ist im  $\text{HgSO}_4$ -Nd. noch ein *Tripeptid aus Tryptophan, Leucin, Glutaminsäure* enthalten, das aber nicht näher charakterisiert werden konnte. In dem mit Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Anteil wurden Leucin, Glykokoll, Alanin, Valin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin und Prolin nachgewiesen. (Zeitschr. f. physiol. Ch. 114. 290—300. 20/5. [2/4.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

**H. Stendel**, *Zur Histochemie der Spermatozoen. IV. Über die chemische Zusammensetzung der Spermatozoen des Maifisches.* (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 72; C. 1913. I. 1442.) Auch in den mit W., A. und Ä. erschöpften Spermatozoenköpfen des Maifisches ist sämtlicher P in Form der Thymusnucleinsäure vorhanden. Dies ergab sich einerseits aus dem P-Gehalt von 3,56%, und N-Gehalt von 17,65%, Zahlen, die nahezu mit den für die Heringspermatozoen ermittelten übereinstimmen. Andererseits ließ sich aus den Spermatozoenköpfen nach dem Verf. von NEUMANN eine dem gesamten P entsprechende Menge nucleinsaures Cu isolieren. Die Zellkerne verschiedener Fischspermien scheinen also sehr ähnlich zusammengesetzt zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 161—66. 10/5. [9/3.] Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**A. Kossel und Gertrud Giese**, *Über den Chloromfarbstoff.* (Vgl. GIESE, Dissertation Heidelberg, 1920.) Es wurde festgestellt, daß die als Chlorom bezeichneten eigentümlichen Grünfärbungen gewisser Gewebe an der Luft ablassen, jedoch mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wieder auftreten. Dieses Verh. führte zur Vermutung, daß es sich dabei um die B. von grünem FeS handelt, welches sich an der Luft zu  $\text{FeSO}_4$  oxydiert. Nach den ausgeführten Fe-Best. chloromatöser Lymphzellen scheint deren Fe-Gehalt nicht wesentlich höher zu sein, als derjenige n. Lymphzellen. Die grüne Färbung ist daher eher auf das Auftreten von Sulfiden zurückzuführen. Die an der Grenze zwischen Eiweiß und Dotter beim Kochen des Hübnerreies auftretende Grünfärbung ist identisch mit derjenigen des Chloroms. Die Schwarzfärbung bei Pseudomelanose ist ein analoger Vorgang, bei dem in den Geweben unter der Einw. von S-Ionen, die durch Bakterien abgespalten werden, braunes FeS entsteht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 127—32. 10/5. [22/2.] Heidelberg, Inst. f. Eiweißforsch. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Berthold Fuchs**, *Über das Vorkommen der Arginase im gesunden und kranken Organismus.* Bei der Unters. einer Reihe von menschlichen Organen wurde mit der von EDLBACHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 111; C. 1917. II. 759) beschriebenen Methode abnormals festgestellt, daß nur die Leber Arginase enthält. Auch wenn die Leber erkrankt war (Carcinom der Leber, Phosphorvergiftung, alimentäre Intoxikation), produzierte sie Arginase, denn in einer Carcinometastase menschlicher Leber wurde Abbau des Arginins bis zu 160% festgestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 101—7. 10/5. [25/2.] Heidelberg, Inst. f. Eiweißforsch. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

#### 4. Tierphysiologie.

**H. Penau und H. Simonnet**, *Die alkoholischen Extrakte der Bierhefe bei der Vogelpolyneuritis.* 0,1 g eines bei 80—85°, sowie 0,1 g eines bei 15—20° bereiteten alkoh. Extraktes aus Bierhefe vermochten in gleicher Weise Tauben gegen das Auftreten der Polyneuritis 3—5 Monate zu schützen; doch ist der in der Hitze bereitete Extrakt vielleicht etwas weniger wirksam als der in der Kälte hergestellte. Wird der Extrakt ausgesetzt, so hält der Schutz noch etwa 5—10 Tage an. Zur Erhaltung des Körpergewichtes waren bei Tauben von 300 g 0,07—0,1 g, bei Tauben von 500 g aber mindestens 0,15 g Extrakt erforderlich. Die Extraktion mit A. ist im Gegensatz zur Autolyse nicht imstande, die antineuritischen Substanzen quantitativ aus der Hefe zu extrahieren. Bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrte Extrakte büßten innerhalb 6 Monaten nichts von ihrer Wirksamkeit ein.

Das Filtrat einer Pb-Acetatfällung des Extraktes, von Pb befreit, ist ebenfalls noch wirksam. (C. r. soc. de biologie 85. 198—200. 2/7. Biol. Unters. Lab. d. Inst. Byla.)

ARON.

**K. M. Hasselmann**, *Beitrag zur Frage der Calcariurie*. Bei einem Fall von echter Calcariurie ging die vermehrte renale Kalkausfuhr nicht mit einer gesteigerten  $\text{NH}_4$ -B. parallel. Zufuhr von Alkali setzte die Ammoniakausscheidung und in geringem Maße auch die Gesamtkalkausscheidung herab, wobei aber der renale Anteil nur sehr gering abnahm. Es bestand keine verminderte Ionenacidität, also keine „Alkalinurie“. Somit bestehen keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer sekundär entstandenen Acidose. Wahrscheinlich sind Schutzkolloide an dem Zustandekommen der Calcariurie beteiligt. (Münch. med. Wchschr. 68. 1080. 26/8. Würzburg, Med. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

**S. J. Thannhauser** und **Berta Ottenstein**, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel*. XI. Mitteilung. *Über die Einwirkung menschlichen Leberextraktes auf Nucleoside (Guanosin, Adenosin, Xanthosin)*. (X. vgl. THANNHAUSER und SACHS, Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 187; C. 1921. I. 909.) Da die Puringlykoside, Adenosin, Guanosin u. Xanthosin, im menschlichen Organismus nach subcutaner Verabreichung nahezu quantitativ in Harnsäure verwandelt werden, wurde vermutet, daß sie als solche oxydiert werden, und daß die Oxyuringlykoside erst vor der B. eines unbeständigen Trioxypuringlykosids Harnsäure abspalten. Es gelingt jedoch nicht, bei der kurz dauernden Einw. von Leberbrei auf diese 3 Nucleoside Anhaltspunkte für die intermediäre B. von Oxyuringlykosiden zu gewinnen. Schon nach 15 Min. waren freies Xanthin u. Harnsäure, nicht aber freies Adenin oder Guanin nachweisbar. Die Purinzuckerbindung bleibt somit bei der Desamidierung u. Oxydation nicht bestehen. Da bei der Nucleosidspaltung freies Guanin und Adenin nicht auftritt, wurde vermutet, daß gleichzeitig mit der Desamidierung die Nucleosidbindung auseinanderfällt. — Zur Herst. des für die Verss. benutzten Leberbreies wurden 800 g zerkleinerte Leber mit 1600 ccm W. während 6 Stdn. verrührt u. koliert, 600 ccm des Filtrates mit 1,5 g Nucleosid in 300 ccm W. und 20 ccm Chlf. vermischt u. durch die Fl. ein mit Chlf. gesättigter Luftstrom gesaugt. Nach Unterbrechung des Verss. wird durch Erhitzen bei essigsaurer Rk. koaguliert, filtriert u. die letzten Spuren Eiweiß u. frei gewordener Nucleinsäure durch Zusatz von 1,5%ig. Uranylacetatlg. entfernt. Die Fl. wird nun nach KRÜGER-SCHMIDT auf Purinbasen verarbeitet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 17—27. 30/4. [25/1.] München, II. med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

**Julius Rother**, *Beiträge zum Nucleinstoffwechselproblem*. II. Mitteilung. *Über die Einwirkung menschlicher Faeces auf Hefenucleinsäure*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 245; C. 1921. I. 104.) Das nach Nucleinsäurefütterung auftretende Harnsäuredefizit findet seine Erklärung in einer Zers. der Purinbasen durch die Faecesbakterien. Hefenucleinsäure wird durch Behandlung mit einer wss. Aufschlammung menschlichen Kotes im Brutschrank bei 37° derart verändert, daß bereits nach 40—48 Stdn. von den ursprünglich vorhandenen Purinbasen etwa die Hälfte unter Aufspaltung des Purinkerns zers. ist. Stoffwechselverss. am Menschen, welche 10—20 g Hefenucleinsäure per os erhielten, bewiesen, daß in den unteren Darmabschnitten eine analoge Zers. stattfindet. Der Umfang dieser Zers. hängt von der Zeitdauer ab, während welcher die der Nucleinsäureeingabe entsprechende Nahrungsportion im Dickdarm verweilt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 149—60. 10/5. [21/3.] Berlin, II. med. Klinik d. Charité.)

GUGGENHEIM.

**Antoine Lacassagne**, *Über die Vermehrung von Mikroben und die Zerstörung von Phagocyten im Felde diffus verbrennender Strahlung von schwach oder nicht filtrierten radioaktiven Herden*. Im Innern eines durch radioaktive Strahlung verbrannten Muskels fanden sich gut färbbare, unveränderte Bakterien (wahrscheinlich

Staphylokokken) und, von ihnen angezogen, intakte Leukocyten, während die Leukocyten in dem verbrannten Muskelgewebe degeneriert waren. Die Radiumstrahlen können unter Umständen die lokalen Abwehrkräfte des Organismus vernichten, ohne den Infektionserreger selbst zu erreichen, worauf bei der therapeutischen Anwendung zu achten ist. (C. r. soc. de biologie 84. 861—62. 14/5.)\* ARON.

Ludwig Hellwig, *Gedanken über die knochenkalklösende Wirkung starken Kochsalzgenusses*. Die vorliegenden Unterss. über die Einw. von W., NaCl-Lsg. und Blutserum auf Ca-Phosphate, Knochen usw. lassen folgende Anschauung begründet erscheinen: Der regelrechte Ca-Gehalt des Blutes ist offenbar gerade so groß, daß sich bei regelrechtem NaCl-Gehalt desselben kein Ca aus Knochen (und Zähnen) löst. Wird aber entweder bei regelrechtem NaCl-Gehalt des Blutes dessen Ca-Gehalt zu gering oder bei regelrechtem Ca-Gehalt der NaCl-Gehalt zu groß, so kommt Knochenkalk zur Lsg., erst recht, wenn beide Umstände gleichzeitig eintreten. (Ztschr. f. Biologie 73. 281—84. 20/9. [21/3.] Marburg, Physiol. Inst.) SPIEGEL.

P. van Paassen, *Die Bedeutung der Konzentration von freien Calciumionen für die Entstehung von spasmophilen Erscheinungen*. Die Bedeutung des Ca für die Pathogenese liegt nicht in der Gesamtkonz. des vorhandenen, sondern des ionisierten Ca. Die Konz. der Ca-Ionen ist in viro fast allein von der Größe der Bicarbonatkonz. abhängig gemäß der Gleichung:  $[Ca^{++}] = K \cdot \frac{[H^+]}{[HCO_3^-]}$ ,  $K = 350$ . Durchströmungsverss. von Kaninchen mit NaHCO<sub>3</sub> zwecks Erniedrigung der  $[Ca^{++}]$  ergaben eine erhöhte Reizbarkeit, führten aber nicht zu einem tetanischen Anfall wegen der stark regulierenden Wrkg. des Plasmas. Wohl aber gelang es bei einem Kaninchen mit erniedrigter Ca<sup>++</sup>-Ionenkonz. durch die stärksten Antagonisten der Ca<sup>++</sup>-Ionen, nämlich K<sup>+</sup>-Ionen, Einspritzung von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Verenden des Tieres unter typisch tetanischen Krämpfen zu erreichen. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1162—71. 3/9. [Juli.] Groningen, Physiol. Lab.) GROSZFIELD.

Ch. Pottiez, *Über Phenolphthalein*. Während bei einer 28jährigen Patientin eine Tagesdosis von 1,20 g Phenolphthalein und bei einem Jungen der Genuß von 7 Phenolphthaleinpastillen ohne nachteilige Folgen blieb, lösten 0,30 g bei einer 34jährigen Patientin, offenbar infolge Idiosynkrasie, Erbrechen und Abgeschlagenheit aus. (Journ. Pharm. de Belgique 3. 621—22. 11/9.) BACHSTEZ.

H. Gaertner, *Beitrag zur Caseosanbehandlung*. Die unspezifische Gonorrhoe-provokation mit Caseosan und *Ophthalmosan* hat bei Frauen in einem größeren Prozentsatz ein positives Ergebnis gehabt als das spezifische Arthigon. Von venereischen Krankheiten eignen sich zur Proteinkörpertherapie besonders chronische Bartholinitiden, Leistendrüsenschwellungen und Adnexerkrankungen. Die intramuskuläre Anwendung ist der intravenösen mindestens gleichwertig und wegen der geringeren Allgemeinwrkg. und bequemeren Anwendung vorzuziehen. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1108—9. 12/9. Dresden, Krankenh. Friedrichstadt.) BOBINSKI.

W. Storm van Leeuwen und H. Varekamp, *Über die Tuberkulinbehandlung von Asthma bronchiale und Heufieber*. Asthma und Heufieber sind mit der Anaphylaxie wesensverwandte Erscheinungen. Erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Tuberkulin bedingt auch Prädisposition für Asthma und Heufieber; durch geringe Tuberkulineinspritzungen kann die Empfindlichkeit gegen Tuberkulin und ebenso gegen Asthma und Heufieber vermindert werden. Es gelang so bei der Behandlung von 28 Asthmakranken, daß bei 20 die Anfälle völlig verschwanden, bei 6 chronische Bronchitis, bei 7 ab u. zu Anfällen zurückblieben, während in 1 Falle nur eine geringe Besserung in einem keine Änderung erzielt wurde. Die Tuberkulinbehandlung wurde unterstützt durch Inhalationen mit Benzylbenzoat, Vaccinbehandlung und in den ersten Tagen Adrenalin. Das Tuberkulin wirkte nur in

kleinen Dosen günstig. Heufieberkranke wurden nur vereinzelt u. mit günstigem Erfolg mit Tuberkulin behandelt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 65. II. 1152—61. 3/9. [Aug.] Leiden, Pharm.-therap. Inst. d. Univ) GROSZFELD.

A. Buschke und E. Langer, *Über die Beziehungen der Gonokokken zur Amyloid-entartung*. Bestätigung der Angabe von DAVIDSOHN (VIRCHOWs Arch. f. Anat u. Phys. 150. 192), daß Gonokokken imstande sind, im Tierkörper Amyloid zu erzeugen, daß dies dagegen mit den im Handel erhältlichen Vaccinen sich nicht ermöglichen läßt. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1136—37. 19/9. Berlin, Städt. RUDOLF-VIRCHOW-Krankenh.) BORINSKI.

E. Desmarest und Lascombes, *Sticcoxydul und Cholämie*. Während nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. dauernder Narkose mit Ä. und Chlf. Cholämie auch ohne Operation eintritt, ist dies nach  $N_2O$  für sich nicht der Fall, wohl aber nach Operationen in  $N_2O$ -Narkose; nach Ansicht der Vf. ist sie durch Übertritt toxischer Prodd. aus den geschädigten Geweben ins Blut verursacht. (Presse méd. 29. 194—96; Ber. ges. Physiol. 8. 506. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

P. A. C. H. Th. A. Scheffelaar Klots, *Einiges über Arthigonanwendung*. In einem Falle von akuter gonorrhöischer Urethritis wurde durch intravenöse Einspritzung von 5mal 1 ccm Arthigon ein heftiger Shock hervorgerufen. Bei Beginn mit  $\frac{1}{2}$  ccm, dann nach 3 Tagen 1 ccm u. wieder nach 3 Tagen  $1\frac{1}{2}$  ccm subcutan wurde niemals eine gefährliche Rk. beobachtet, wohl aber einige Stdn. nach der Einspritzung Temperatursteigerung bis  $39^\circ$ , die als diagnostisches Hilfsmittel zur Erkennung gonorrhöischer Erscheinungen dienen kann. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1446. 17/9. [Juli.] Solo.) GROSZFELD.

Kurt Wohlgenuth, *Zur Behandlung typhöser Eiterungen mit Farbstoffen*. Ein Fall von typhöser Osteomyelitis wurde durch Pinselungen mit Fuchsin erfolgreich behandelt. Mit Methylviolett wurde keine Wrkg. erzielt. (Berl. klin Wchschr. 58. 1128. 19/9. Berlin, Städt. RUDOLF-VIRCHOW-Krankenh.) BORINSKI.

Cesare Serono, *Die Chemotherapie der Tuberkulose und der Lepra mit den Kupfer- und Cyankupferpräparaten*. (Vgl. Rassegna Clin. Terap. e Science aff. 20. C. 1921. III. 64.) Weitere Berichte über die Verwendung von Cuprocyan und Cyprojodase. Die Wrkg. ist um so besser, in je früherem Stadium der Infektion die Mittel zur Anwendung kommen. (Rassegna Clin. Terap. e Science aff. 20. 129—36. Juli—August. ROMA.) SPIEGEL.

W. Scholtz und B. W. Fischer, *Über die Anwendung des Doramads bei der Behandlung von Hautkrankheiten*. Doramad entfaltet gute, der Röntgenbehandlung gleichkommende therapeutische Wrkgg. bei oberflächlichen, im Epithel u. Papillar, körper sich abspielenden Krankheitszuständen der Haut. Die Gefahr der Überdosierung ist gegenüber der Röntgenbestrahlung sehr gering; unangenehm ist die bisweilen längere Zeit zurückbleibende Pigmentation der behandelten Herde. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1138—40. 19/9. Königsberg i./Pr., Univ.-Poliklin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.) BORINSKI.

Engen Neumark und Heinrich Heck, *Über Rattenvertilgungsmittel*. Von Mitteln, deren wirksames Prinzip rattentötende Bakterien sein sollen, wurden folgende untersucht: *Rattoleum*, *Rattenfort*, *Pogrom*, *Pestigen*, *Ratin*, *Terror-Rattapan*, *Rattagallin*, *Maurabazillin*, ferner ein Stamm der DANYSZschen *Rattenpestbacillen*. Sie erwiesen sich sämtlich als nicht geeignet zur Vertilgung der Ratten. *Weißer Phosphor*, besonders in reichlich Fett enthaltender Latwerge, und *Meerzwiebel*, besonders in Präparaten, die die Bestandteile in fl. Medizin enthalten, vermögen die Tiere sicher zu töten. Für allgemeine Anwendung dürfte der Phosphorlatwerge die Hauptrolle zukommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk I. Abt. 87. 39—50. 1/9. [25/4.\*] Berlin, Hauptgesundheitsamt d. Stadtgemeinde.) SP.

**W. Steinbrinck**, *Über Knollenblätterschwammvergiftung*. Die wichtigsten Formen des Knollenblätterschwamms werden angeführt und eine zusammenfassende Darst. der wirksamen Bestandteile, der Schädigungen, die sie im Organismus hervorrufen, und des Blutbildes gegeben. Von therapeutischen Maßnahmen wird außer Magen- u. Darmspülungen, sowie Herzmitteln die Infusion von 300–500 ccm 20%ig. Zuckerlag., Tierkohle in reichlichen Mengen per os und per clyama, sowie Adrenalin empfohlen. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1110–12. 12/9. Breslau, Allerheiligen-Hospital.)

BORINSKI.

**Douglas Brown**, *Petroleumgasvergiftung. Besonders im mexikanischen Ölfeld*. Naturgas ist weniger giftig als das CO-haltige Leuchtgas. Bei Ggw. von S-Verbb. (0,05%  $H_2S$ ,  $SO_2$  oder  $CS_2$ ) ist die Wrkg. erhöht. Das Gas der mexikanischen Ölfelder ist von sehr verschiedener Giftigkeit, besonders die Leichtöle gelten als gefährlich. Bei der Dest. von Rohölen entstehen erhebliche Mengen von CO (1,1–8%). Die Destillationsprodd. von Schmierölen enthielten bis 16,5% CO neben 77% gesättigten KW-stoffen. Am giftigsten sind die gasförmigen Destillationsprodd. S-haltiger Rohöle. Die Zus. der hochgiftigen Bestandteile ist noch nicht bekannt. Wahrscheinlich handelt es sich um S-Verbb. (Med. rec. 99. 915–18; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 511. Ref. FLURY.)

SPIEGEL.

**Joseph Barcroft**, *Anoxämie, ein Faktor bei akuter Gasvergiftung*. Es werden die verschiedenen Formen der Anoxämie nach Inhalation von  $COCl_2$  oder  $Cl_2$  beschrieben und erörtert. Zu den Abwehrmaßnahmen des Körpers gegen die Anoxämie gehört außer Steigerung der Atmung auch solche des Blutumlaufs, wodurch bei leichter vergifteten Tieren oder in früheren Stadien der Erkrankung häufig abnorm hoher Sauerstoffgehalt im Venenblute eintritt. Atmung von  $O_2$  schont Atmung und Herz. In Tierverss. wurden gegen die Stagnationsanoxämie mit gewissem Erfolge Aderlässe mit folgender NaCl-Infusion vorgenommen. (Journ. of the roy. army med. corps 36. 1–18; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 511–12. Ref. HEUBNER.)

SPIEGEL.

**O. Inchley**, *Der Einfluß des elektrischen Stroms auf die Absorption von Giften*. Unter Wrkg. des elektrischen Stromes zeigte sich die unverletzte Haut von Kaninchen, Meerschweinchen u. Katzen durchlässig für Atropin, Aconitin, Strychnin, Cyanid, Ferricyanid, Salicylat u. Ca. Das Gift dringt nicht tiefer ein als nach subcutaner Einspritzung einer gleichkonz. Lsg. (Proc. of the roy. Soc. of med. 14. Nr. 8. Sect. of Therap. and Pharmacol. 17; Ber. ges. Physiol. 8. 504. Ref. WIELAND.)

SPIEGEL.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**A. Drzewina und Georges Bohn**, *Über die Erscheinungen des Selbstschutzes und der Selbsterstörung bei Wassertieren*. Bei den meisten bisher untersuchten Wassertieren findet eine Art Selbstverteidigung gegen Gifte (kolloidales Ag und Cu) derart statt, daß anscheinend Schutzstoffe in die Fl. ausgeschieden werden. Nur bei Polycelis wurde eine Art Selbsterstörung beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 107–9. 11/7.\*)

ABON.

**Johannes Noervig**, *Untersuchungen über Stoffwechselanomalien bei Psychosen. Die Epilepsie, genannt „genuine Epilepsie“*. Bei Epileptikern ist die Kurve des  $NH_3$ -Spiegels nach HASSELBALCH bestimmt viel unregelmäßiger als bei Gesunden. Ähnliche Störungen zeigten zwei Kinder mit manifester Tetanie. (C. r. soc. de biologie 85. 363–67. 16/7. [2/6.\*] Roskilde [Dänemark], Psychiatr. Klinik von Dr. BISGAARD.)

ABON.

**L. Haberlandt**, *Über Trennung der intrakardialen Vagusfunktion von der motorischen Leistung des Froschherzens*. 4. u. 5. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. Biologie 71. 35; C. 1920. III. 213.) Als Abschluß einer Reihe von Unterss., die sich u. a. auf die Wrkg. von W. und Wärme, sowie auf die Verhältnisse am totenstarren

Herzen bezogen, berichtet Vf. über Verss. betreffs *Giftwirkungen* (Strychnin, Kaffein, Veratrin, Digitalin, Chinin), sowie über weitere Vereisungsverss. (mit Chloräthyl u. in Kältemischungen). Als Gesamtergebnis wird angegeben, daß durch die verschiedensten experimentellen Beeinflussungen am isolierten Froschherzen eine dauernde Trennung der gesamten intrakardialen Vagusfunktion von der motorischen Herzleistung herbeigeführt werden kann. Es ist danach mindestens in hohem Grade unwahrscheinlich, daß die motorischen Funktionen einem Nerven-netze zukommen. Vielmehr erscheinen, entsprechend der myogenen Lehre der Herz-tätigkeit, muskuläre Elemente als Orte der Reizbildung und Reizfortleitung, die allen Schädlichkeiten gegenüber widerstandsfähiger sind als die feinen, mark-losen Endausbreitungen der hemmenden und fördernden Herznerven. (Ztschr. f. Biologie 73. 285—310. 20/9. [5/4.] Innsbruck, Physiol. Inst.) SPIEGEL.

H. Busquet und Ch. Vischniac, *Die Lunge, ein Organ elektiver Bindung in das Blut eingespritzten Öles*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 908. 956; C. 1920. III. 259.) Die Lunge bindet in das Blut eingespritztes Öl in viel höherem Maße als die anderen Organe, auch als die Leber, welche doch für Fette ein ganz starkes Bindungsvermögen aufweist. Für in W. l. Stoffe hat die Lunge kein elektives Bindungsvermögen. (C. r. soc. de biologie 84. 852—53. 14/5.\*) ARON.

M. A. van Herwerden, *Ein Verfahren zur Gewinnung von ungeronnenem Blute*. Durch einen Zufall ergab sich, daß eine ganz kurze, augenblickliche Be-rührung des Blutes mit der Pleura genügt, die Gerinnung zu verhindern. Prüfung und Bestätigung der Beobachtung bei Ratte, Maus, Kaninchen, Meerschweinchen, neugeborenen Tieren und selbst bei einem Kaninchenfoetus von 23 Tagen. Ge-rinnung solchen Blutes ließ sich auf keine Weise, auch nicht mit Fibrinogen oder Calciumnucleoproteid aus Rinderplasma erzielen. Zusatz dieses Blutes zu gewöhn-lichem verlangsamt die Gerinnung. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1303—4. 10/9. [Juli.] Utrecht.) GROSZFELD.

W. Weock, *Die Stabilität der Erythrocyten*. Erörterungen über Best. und Ur-sachen der Stabilität der roten Blutkörperchen, worüber seit einigen Jahren ver-schiedentlich gearbeitet ist. Um die Stabilität festzustellen, benutzt man Röhren von gekennzeichneter Mittellinie und beobachtet, in welcher Zeit das Stehens im Brutschrank der Teil des Plasmas über der Mittellinie frei von Erythrocyten ge-worden ist oder wie tief dieselben sich abgesetzt haben. Die Gerinnung wird durch Zusatz von dreibaschem Na-Citrat verhindert. Die so bei verschiedenen Menschen erhaltenen Werte sind sehr verschiedene und von pathologischen Zu-ständen sehr abhängig. Die Ursachen sind nicht allein physikalischer Natur (D. u. Größe der Erythrocyten), sondern vor allem kolloidchemischer Art, indem z. B. erhöhte Viscosität des Plasmas nicht verzögernd, sondern beschleunigend wirkt. Nach Literaturangaben wird das Aneinanderschließen der Erythrocyten als erste Phase der Agglutination angesehen, während Vf. beide Erscheinungen nicht für identisch hält, weil die Körperchen bei der Agglutination ihre Form verändern u. klebrig werden, nicht aber beim Absetzen wie oben beschrieben. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1433—39. 17/9. [Juli.] Amsterdam.) GROSZFELD.

Beumer und Fontaine, *Über die Beziehungen der Serumlipase zu den Er-nährungsstörungen der Säuglinge und anderen Erkrankungen im Kindesalter*. Die Best. der fettspaltenden Fermente im Serum gibt keinen Aufschluß über die Funk-tionstüchtigkeit des Organismus gegenüber fett- oder kohlenhydratreicher Kost und keine Erklärung für das verschiedene Verh. mancher Säuglinge gegenüber diesen beiden Nahrungskomponenten. Die Beziehungen der Serumlipase zum Fettstoff-wechsel können noch keinesfalls als geklärt angesehen werden. Gut gedeihende, kräftige Säuglinge haben meist hohe Lipasewerte, doch finden sich auch bei völlig gesunden Säuglingen (Ammenkinder) niedrige Werte. Jeder Durchfall im Säug-

lingsalter ist von einer Depression der Lipase gefolgt, die bei einsetzender Reparation wieder auf n. Höhe ansteigt. Die auffälligste Lipaseverminderung wurde bei alimentären Toxikosen gefunden. Da LUST bei diesen Krankheiten einen Schwund der Lipase im Darm feststellen konnte, wird an die Möglichkeit eines Zusammenhanges beider Lipasen und ihrer gemeinschaftlichen Herkunft aus dem Pankreas gedacht. Im anaphylaktischen Shock ändert sich der Lipasegehalt des Serums nicht, ebenso wenig bei immunbiologischen reaktiven Vorgängen im Körper oder Prozessen, die mit einer Lymphocytose oder Leukocytose verbunden sind (Zustände frischer Urticaria, paroxysmale Hämoglobinurie, anaphylaktoide Purpura, Erysipel, Status epilepticus). Die Lipasewerte bei Tuberkulose bieten nichts Charakteristisches weder für die Schwere der Erkrankung, noch für die Stärke der Tuberkulindr. Stärkung der Fettantikörperbildung durch Injektion von Partialantigenen oder Tebelon rufen keine Veränderung der Lipase hervor. Die Serumlipase hat mit den üblichen biologischen Rkk. nichts gemein. Hohe Thyreoidgaben wirken nicht im Sinne einer Steigerung des lipolytischen Vermögens des Serums. Pleuritische Exsudate mit vorwiegend leukocytären Zellelementen haben einen niedrigeren Lipasegehalt als solche von lymphocytärem Charakter. Die Lumbalf. enthält keine Lipase, selbst bei stark vermehrtem Lymphocytengehalt. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 19. 524—40. Düsseldorf, Akad. Kinderklin.) ARON.\*\*

**A. Chistoni, Untersuchungen über die aktuelle Reaktion des Blutserums: Durch Aderlaß hervorgerufene Änderungen in der aktuellen Reaktion des Blutserums.** Bei Hunden verschiebt sich nach größeren Aderlässen die Wasserstoffzahl des Blutserums für etwa 6 Stdn. nach der alkal. Seite hin. Diese Erscheinung wird verhindert, wenn man gleichzeitig den Flüssigkeitsverlust durch Infusion einer gleichgroßen Menge Ringerlsg. ersetzt. Beim Hund beträgt  $p_H$  im Serum durchschnittlich 7,2 bis 7,4, in der Lymphe 7,6 bis 7,8. Verhindert man den Zustrom der Lymphe zum Blutkreislauf, so wird die Blutrk. saurer. Nach Aderlässen wird sie deswegen alkalischer, weil mit dem Sinken des Blutdrucks die alkalischere Lymphe in den Blutkreislauf nachströmt. (Haematologica 2. 213—27. Napoli, Univ.) LAQUER.\*\*

**Wilhelm Nussbag, Versuche über Agglomeration bei Beschälseuche.** Die Sera aller klinisch beschälseuchekranken Pferde zeigten eine positive Rk., und zwar auch die, die mit Trypanosomenextrakt Komplement nicht mehr banden. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 29. 479—82. 17/9. Jena, Tierseuchenstelle d. Thür. Landesanst. f. Viehversicherung.) BORINSKI.

**Brinkmann, Studien über den Komplementgehalt des menschlichen Blutes.** Vv. gelangt zu folgenden Schlüssen: Der Komplementgehalt menschlicher Seren ist auch unter pathologischen Verhältnissen weitgehend gleichmäßig. Doch haben einzelne Sera von vornherein Komplement-, zuweilen auch Normalamboceptorenmangel. Da dieser Mangel auch bei organisch ganz gesunden Menschen vorkommt, und da der Komplementgehalt beim einzelnen außerordentlich beharrlich ist, scheint er konstitutionell bedingt zu sein. Auch im Prüfglas ist der Komplementgehalt hervorragend beharrlich; Komplementschwund innerhalb der ersten 48 Stdn. ist selten und diagnostisch ohne Wert. Lsg. menschlicher Erythrocyten durch menschliches Serum ist selten, Hämagglutination häufiger (Vorsicht bei Transfusionen!). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 50—62. 1/9. Leipzig, Krankenh. zu St. GEORG.) SP.

**S. Bergel, Die biologisch-klinische Bedeutung der Lymphocyten für die Syphilis und die Wassermannsche Reaktion.** Das luetische Serum enthält ein gegen das lipoide Luesantigen, bzw. seinen lipoiden Anteil spezifisch eingestelltes, aus den in allen entzündlichen Herden vorhandenen Lymphocyten, bzw. Lymphdrüsen stammendes, amboceptorartiges lipatisches Proferment, das beim Zustandekommen der WASSERMANNschen Rk. durch das Komplement aktiviert wird und an das Lueslipoid herantritt, von ihm, ähnlich wie vom Erythrocytenlipoid bei der Hämolyse,



absorbiert wird. (Münch. med. Wchschr. 68. 1138—40. 9/9. Berlin-Wilmersdorf.)

BOBINSKI.

**R. Spaar**, *Zur Frage der Behandlung der Furunkulose und verwandter Staphylokokkenerkrankungen mit polyvalenter Staphylokokkenvaccine. (Opsonogen.)* Bericht über gute Erfahrungen mit Opsonogen. (Münch. med. Wchschr. 68. 1149—50. 9/9. Landesanst. Sonnenstein.)

BOBINSKI.

**Felix Klopstock**, *Experimentelle Untersuchungen über die Tuberkulinreaktion.* Zusammenfassender Bericht über frühere, zum Teil mit Seligmann ausgeführte Unterss., das Entstehen der Tuberkulinrk. betreffend, die zu keinem positiven Ergebnis führten. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1099—1101. 10/9. Berlin, Univ.-Poliklin. f. Lungenleidende.)

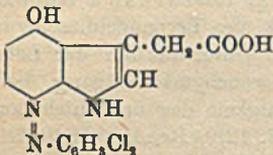
BOBINSKI.

**F. Rosenthal** und **H. Nossen**, *Serologische Trypanosomenstudien. II. Eine Serodiagnose verschiedener menschlicher Ikterusformen.* (Vgl. ROSENTHAL u. KRÜGER, Berl. klin. Wchschr. 58. 382; C. 1921. III. 144.) Die Rk. des Trypanocidieschwundes stellt ein serologisches Symptom einer spezifischen Unterfunktion der Leber dar, die beim Erwachsenen Ausdruck einer diffusen Parenchymschädigung, beim Neugeborenen Zeichen einer physiologischen Minderwertigkeit des noch nicht ausgereiften Organs ist. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1093—97. 12/9. Breslau, Med. Klin. d. Univ.)

BOBINSKI.

**Leo Hermanns** und **P. Sachs**, *Über das Wesen der Ehrlichschen Diazoreaktion. I. Mitteilung.* Die Isolierung des der EHRlichSchen Diazo-Rk. — Rotfärbung mit alkal. Diazobenzolsulfosäure — zugrunde liegenden Prinzips konnte durch 2 Methoden erreicht werden. Bei dem 1. Verf. kuppelt man das Prinzip mit Dichlorazobenzol und isoliert den gebildeten Farbstoff. 301 Harn von Tuberkulösen, die starke Diazo-Rk. geben, werden im Vakuum bei 60—70° auf 2 l konz. Vom Salz und Harnstoff abfiltriert, mit neutralem Bleiacetat gefällt, das Filtrat entleitet und wieder konz. Die mit Soda oder NaOH alkal. gemachte Lsg. wird mit einer schwach salzsauren Lsg. von Dichlorazobenzol versetzt, wobei die Rk. alkal. bleiben muß. Den Endpunkt der Rk. stellt man mit R-Salz fest, welches einen eventuellen Überschuß von Diazosalz anzeigt. Der gebildete S-haltige Farbstoff wird mit einem Gemisch aus Ä. und Pyridin extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Ä. verbleibt er mit roter Farbe in Pyridin gel., in A., Ä. und Essigester ist er weniger l. — Das 2. Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß das kuppelnde Prinzip im Harn chemisch gebunden ist und durch saure Hydrolyse in Freiheit gesetzt wird, worauf man es mit Ä. extrahieren kann. Da das Prinzip in W. sl. ist, verdampft man den Harn auf  $\frac{1}{30}$  seines Volumens und extrahiert bei kongosaurer Rk. mehrere Wochen hindurch im STEUDELschen App. mit Ä. oder noch besser mit Essigester. Nach dem Verdampfen des Ä. wird der zurückbleibende braune Sirup mit wenig h. W. aufgenommen. Nach 24-stündigem Stehen bei 0° filtriert man von der ausgeschiedenen Benzoesäure und Hippursäure, entfernt die im Filtrat vorhandene Oxyssäure mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und fällt sodann mit neutralem Bleiacetat, entfernt im Filtrat das Pb mit  $\text{H}_2\text{S}$  und verjagt den größten Teil der Essigsäure durch W.-Dampf. Die hellgelbe Lsg. gibt sehr starke EHRlichSche Rk. und ist bei saurer Rk. unzersetzt haltbar, jedoch nicht bei alkal. Die Substanz wird ebenfalls zerstört durch alkal. Pb- oder Hg-Lsg. und durch Phosphorwolframsäure. Mit  $\text{FeCl}_3$  entsteht eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in eine dunkelrote umschlägt.  $\text{KMnO}_4$  wird entfärbt, wobei die Lsg. sich gelb färbt. Die EHRlichSche Aldehydrk. tritt erst beim Erwärmen auf. Br-Eg.-Lsg. wird entfärbt. Die KNOOPSche Histidinprobe und Biuretrk. ist negativ. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Kälte langsam reduziert. Es wird vermutet, daß es sich um ein Oxydationsprod. des Tyrosins handelt, welches in Form einer Ätherschwefelsäure vorhanden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 79—87. 30/4. [16/2.] München, II. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Leo Hermanns und P. Sachs, *Über das Wesen der Ehrlichschen Diazoreaktion*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 79; vorst. Ref.) 35 l Harn einer an Leberkrebs erkrankten Patientin wurden nach dem in vorstehender Arbeit beschriebenen I. Verf. eingedampft und mit Dichlorazobenzol gekuppelt. Der gebildete Farbstoff wurde mehrere Tage lang mit pyridinhaltigem Ä. extrahiert. Nach dem Abdampfen des Ä. u. des Pyridins hinterblieben metallisch glänzende, dunkelrote Schuppen und lange, farblose Nadeln. Letztere wurden mit w. W. ausgewaschen, während der in W. unl. Farbstoff,  $C_{16}H_{11}N_3O_3Cl_2$ , aus A. umkristallisiert wird. Kurze, dunkelrote, zu Büscheln vereinigte Nadeln, ll. in h. A., Pyridin u. Aceton und in verd. Sodalsg. In konz.  $H_2SO_4$  mit tiefvioletter Farbe l., F. 246°. Die Lsg. in Pyridin löscht das Spektrum von Violett bis zum Rot. Neben der in A. ll. Form existiert der Farbstoff in einer isomeren, in kleinen Keilen kristallisierenden Verb. Der Farbstoff läßt sich mit alkoh.  $SnCl_2$  reduzieren. Das Reduktionsprod. gibt ebenso wie die ursprüngliche Substanz vor der Kupplung die Uroroseinrk. und die EHRLICHSche Aldehydrk. Der Farbstoff ist wahrscheinlich die Azoverb. einer *Oxyindoleessigsäure* (s. nebensteh. Formel), und diese ein Abbauprod. des Tryptophans. (Ztschr. f. physiol.



Ch. 114. 88—93. 30/4. [16/2.] München, II. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.  
 W. Stepp und R. Feulgen, *Über die Identifizierung der aldehydartig reagierenden Substanz im Harn von Diabetikern als Acetaldehyd*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 29; C. 1921. I. 744.) Zur Identifizierung der im Harn von Diabetikern nachgewiesenen reduzierenden Substanz (vgl. STEPP und LANGE, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134. 47; C. 1921. I. 504) als Acetaldehyd, wurde das von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 106. 281; C. 1920. III. 519) empfohlene Aldehydreagens Dimethylhydroresorcin (Dimethylcyclohexandion) = Medon verwendet. Von etwa 5 Litern reduzierendem, diabetischem Harn wird der 5. Teil in eine gekühlte Vorlage destilliert und vom Destillat wieder  $\frac{1}{5}$  abdestilliert usw., bis man ein Destillat von 25 ccm hat. Hierzu werden 0,1 g Dimedon in 1 ccm A. und 0,2 g NaCl gefügt. Nach 14 Stdn. war der Acetaldehydgeruch infolge B. von Aldomedon verschwunden. Letzteres verblieb aber größtenteils in Aceton gel. Man verjagt dieses durch Eindampfen auf ca. 5 ccm, wobei reichliche Krystallisation erfolgt. Zur Trennung von unverändertem Dimedon wird in A. gel., und das Aldomedon vorsichtig durch Zusatz von W. zur Krystallisation gebracht. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus 80%ig. A. zeigte das Aldomedon den richtigen F. (138—140°). Das trockene Aldomedon wird durch Erhitzen mit Eg. bei 100° in das Anhydrid verwandelt, welches beim Verd. mit W. ausfällt. Nach Waschen mit 10%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. (zur Entfernung von unverändertem Aldomedon) und nach Umkristallisieren aus 85%ig. A. schmolz das Anhydrid bei 173—175°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 301—6. 20/5. [13/3.] Gießen, Med. Klinik u. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Felix Boenheim, *Über einseitige Nebennierenexstirpation beim Menschen*. Bei Epilepsie findet sich bei n. bis leicht erhöhter Magensekretion Superacidität. Ebenso ist die NaCl-Ausscheidung durch den Harn gestört. Nach ausgeführter Nebennierenexstirpation kam es bei 6 beobachteten Fällen zu einer Abnahme der Acidität, zweimal auch zu einer Verminderung der Menge. Der Gehalt an NaCl im Urin wurde n. Der Kohlenhydratwechsel ist bei Epileptikern nicht gestört. Einseitiger Nebennierenverlust macht auch keine klinisch nachweisbaren Änderungen. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1133. 19/9. Stuttgart. Städt. Katharinenhospital) Bo.

J. Parisot und P. Simonin, *Untersuchungen über die Toxizität der Pleuraflüssigkeit Tuberkulöser*. Serofibrinöse Pleuraexsudate, durch Zentrifugieren ihrer Zellelemente beraubt, wirken, intravenös Kaninchen injiziert, in manchen Fällen

ausgesprochen toxisch und rufen Störungen seitens der Zirkulation, der Respiration und des Nervensystems hervor, die bis zum Tode führen können; in anderen Fällen wiederum sind die toxischen Wrkgg. sehr gering oder können ganz fehlen. (C. r. soc. de biologie 84. 888—90. 14/5. [9/5.\*] Nancy, Lab. f. allg. u. exper. Pathol.) Au.

**A.-B. Marfan** und **H. Dorloncourt**, *Untersuchungen über die Reduktasen der Säuglingsfaeces im normalen und pathologischen Zustand. Anwendung auf die Untersuchung der Veränderungen der Gallenfarbstoffe bei der Kuhmilchdyspepsie.* Im n. Säuglingsstuhl findet sich eine *Reduktase*, die sich mit dem **SCHARDINGEES**chen Reagens (formolhaltige Lsg. von Methylenblau) nachweisen läßt. Die Reductase ist vornehmlich in den festen Teilen der Faeces enthalten, weniger in den flüssigen. Sie findet sich in größerer Menge im Kuhmilchstuhl als im Brustmilchstuhl, in dünnen sauren Stühlen auch der Brustkinder fehlt sie oft ganz, in den alkal. mastixartigen (Seifen-)Stühlen bei Kuhmilchernährung ist sie besonders reichlich enthalten. Die Reduktase ist umso stärker, je intensiver die Fäulnis ist, und ihr Auftreten scheint mit der Tätigkeit der eiweißspaltenden Bakterien in Zusammenhang zu stehen. — Die Stuhlreduktase vermag in vitro Bilirubin nicht zu reduzieren. Die Annahme, daß die weiße Farbe der „Seifenstühle“ auf Reduktion des Gallenfarbstoffs beruht, wird abgelehnt, wahrscheinlich ist sie auf ungenügende Gallensekretion zurückzuführen. (C. r. soc. de biologie 85. 295. 9/7.\*) ARON.

## 6. Agrikulturchemie.

**Kleberger, L. Ritter** und **F. Schönheit**, *Bericht über die Ergebnisse der Forschungen auf dem Gebiete des Sommerölpflanzenbaues.* Fortsetzung der Arbeit. (Vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 28. 126; C. 1921. III. 438.) Es wurden versuchsweise schweizerische Mohnformen angebaut. Dabei zeigte sich, daß die heute in Deutschland sowohl, als in der Schweiz vorhandenen Schließmohnformen ihrer ganzen Entw., sowie auch ihren Erträgen nach gegenüber den Schüttmohnformen zurückstehen, und daß besonders die weißen Schließmohnformen in dieser Hinsicht nur sehr wenig befriedigendes leisten. — Der *Senf* ist viel weniger anspruchsvoll als der Mohn und als die Sommerölpflanze der mittleren bis geringeren Böden zu bezeichnen. Er verträgt Kalk und kann spät gesät werden. Zur Sicherung von Höchstserträgen reichen 40 Pfund Phosphorsäure, 40 Pfund Kali und 20 Pfund N aus. Von den Kunstdüngemitteln werden der Reihe nach am besten vertragen: Salpetersaurer Harnstoff, Ammoniakalpeter, Ammoniumsulfat u. Ammoniumchlorid. Letztere geben mit steigendem NaCl-Gehalt schlechtere Erträge. Gegen K. Düngung ist Senf nicht empfindlich und verwertet fast alle Kalisalze, mit Ausnahme von Kainit. Kalidüngung muß mindestens 2 Wochen vor der Saat erfolgen. Von den verschiedenen Senfsorten war der gelbe bayrische Senf der beste, mit geringerem Erfolg wurde der badische Braunsenf und der empfindliche, aus Sachsen stammende weiße Senf angebaut. — Gegen Mohn und Senf steht der *Leindotter* weit zurück; das trat im Berichtsjahr 1920 wegen der Trockenheit besonders stark hervor. Sein Verh. gegen Nährstoffe ist ungefähr das gleiche wie beim Senf, dagegen zeigen die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Salze mit größerem NaCl-Gehalt eine um so größere Wrkg. In dem mitteldeutschen Klima kann der Leindotter als Sommerölpflanze mit dem Senf nicht ernstlich konkurrieren, im niederschlagreichen Vorgebirgs- und Küstenklima dagegen dürfte es wohl möglich sein, die beiden Pflanzen in Konkurrenz zu stellen. — Die geringstwertige unter unseren Ölpflanzen ist der *Ölrettich*, der dringend einer züchterischen Bearbeitung bedarf. Diese Pflanzenform stellt geringe Ansprüche an Klima und Boden, bevorzugt im wesentlichen lehmige bis sandige Böden, verträgt keine Kalkarmut, gedeiht auch bei Kalimangel nur schlecht. Der Ölrettich verträgt frühe wie späte Aussaat, ist aber gegen späte Nachtfröste empfindlich. Nährstoffmenge mindestens 20 Pfund N, 40 Pfund Kali

und 40 Pfund Phosphorsäure pro  $\frac{1}{4}$  ha. Von den neueren Kunstdüngemitteln bringt der Ammoniaksalpeter und der salpetersaure Harnstoff die höchsten Erträge. Ähnlich sind schwefelsaures und salzsaures  $\text{NH}_3$ .  $\text{NaCl}$ -Zusatz verschlechtert die Erträge. Kalidüngung dagegen ist allgemein vorteilhaft. — Der Mohn steht demnach an erster Stelle, erfordert aber hohe Kulturansprüche. Senf paßt für alle Verhältnisse am besten. Leindotter erfordert feuchtes Klima. Ebenso der Ölrettich, der aber noch besser gezüchtet werden muß. — An die Arbeit schließen sich die ausführlichen Tabellen über die Kulturergebnisse an, die aber im Original eingesehen werden müssen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachs, Harze 28. 149—51. Juni. 183—70. Juli. 197—202. August. [1920.] Gießen, Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)  
FONROBERT.

V. Stehlik, *Beitrag zum Studium der Abnormalitäten bei der Zuckerrübe*. Vf. erörtert die Weißblättrigkeit der Zuckerrübe nach Art des Auftretens, der Ursachen und Vererbung und die trikolyedone Rübe an Hand mehrerer Abbildungen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 45. 400—14. 25/8. Semčice bei Dobruvice.)  
RÜHLE.

H. Uzel, *Übersicht der Rübenschädiger in der ersten Hälfte September 1921*. Infolge der andauernden trockenen Witterung sind Schäden durch Rübennematoden und Erdraupen, ferner durch die Rotfäule und die Mosaikkrankheit und die Panachierung der Blätter entstanden. Vom Rübenzünsler sind neue Schwärme beobachtet worden. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 45. Beilage Prager Zuckermarkt 301—2. 18/8.)  
RÜHLE.

F. Rambousek, *Noch etwas über den Rübenzünsler und andere Schädlinge*. Zur Vertilgung der Raupen des Rübenzünslers bewährt sich am besten Schweinfurtergrün der Marke „Urania“. Weiter wird die Vertilgung der Erdflöhe u. das V. der Raupen der Wintersaateule erwähnt. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 45. Beilage Prager Zuckermarkt 302. 18/8.)  
RÜHLE.

## F. Bibliographie.

- Structure, La, de la matière. Rapports et discussions du Conseil de physique, tenu à Bruxelles du 27 au 31 Octobre 1913. Paris 1921. 8. av. illustrations (Fr. 30.)
- Tables annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie. Publiées sous le patronage de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée par le Comité international créé par le 7. Congrès de Chimie appliquée (1909). Volume IV: Constantes et données numériques publiées en 1913, 1914, 1915, 1916. 2 Parties. Paris 1921. 8. (Prix de Souscription Fr. 200, après le 30 juin 1921 le prix sera augmenté.)  
Les volumes I, II, III (Années 1910, 1911, 1912) coutent Fr. 32 chaque volume. Le volume I. n'est pas vendu seul.
- Tilden, W. A., Famous Chemists. The men and their work. London 1921. 8. (12 s. 6 d.)
- Urbain, G., Les disciplines d'une science. La Chimie. Paris (Encyclop. scient.) 1921. 8. (Fr. 10)
- West, P., Experimental organic Chemistry. Edited by J. W. RITCHIE. London 1921. 8. (10 s. 6 d.)
- Winter, F., Die Technik der modernen Kosmetik u. die Herstellung kosmetischer Mittel. Handbuch der kosmetischen Materialkunde, der Fabrikation und rationalen Verwendung kosmetischer Präparate. 2 Bände. Wien (Chem. techn. Bibl., Band 252 u. 365) 1921. 8. 272 u. 343 SS. Jeder Band Mark 19,20.