

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Paul Portier, Louis Matruchot. Kurze Erwähnung der hauptsächlichsten Arbeiten des verstorbenen Forschers. (C. r. soc. de biologie 85. 322—23. 16/7.)* SP. Naunyn, **Oswald Schmiedeberg** †. Nachruf. (Arch. f. Exp. Pathol. u. Pharmak. 90. I—VII. 19/7. 1921. Baden-Baden.) GUGGENHEIM.

L. Aschoff, Rudolf Virchow. Ein Rückblick. Biographische Mitteilungen und Darst. der wissenschaftlichen Tätigkeit VIRCHOWS. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1185 bis 1188. 6/10.) BORINSKI.

Johannes Orth, Die Verdienste Rudolf Virchows um die Lehre von der Tuberkulose. Würdigung der Arbeiten VIRCHOWS auf dem Gebiete der Tuberkulose. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1188—91. 6/10. Berlin.) BORINSKI.

Carl Kaiserling, Virchows Bedeutung für die Lehre von den Geschwülsten. Zusammenfassender Überblick über die VIRCHOWsche Geschwulstlehre. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1191—92. 6/10. Königsberg i. Pr.) BORINSKI.

R. Beneke, Von Virchows Bedeutung für die öffentliche Gesundheitspflege und Volkswohlfahrt. Würdigung VIRCHOWS als Sozialhygieniker. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1192—95. 6/10. Halle a. S.) BORINSKI.

G. Mamlock, Virchow im Lichte der Zeitgenossen. Zu seinem 100. Geburtstag, 13/10. 1921. Zusammenstellung der VIRCHOW Literatur. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1195. 6/10. Berlin.) BORINSKI.

J. Eggert und B. Scharnow, Einige Vorlesungsversuche zur Reaktionskinetik in Lösungen, angestellt an der Landoltreaktion. Die Landoltrk., nach der Jodstärkebildung nach einer genau bestimmten Zeit eine Farbänderung einer Lsg. bewirkt, ist quantitativ nicht vollständig aufgeklärt. Exakte und einwandfreie Verss. ergeben sich indes, wenn man die Einflüsse der einzelnen Rk.-Teilnehmer JO_3 , SO'' , und H^+ trennt und für jeden einzelnen eine besondere Lsg. verwendet. Auch die Wrkg. von Katalysatoren wird als Vorlesungsvers. dargetan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2521—25. 4/8. Berlin, Physikal. Chem. Inst. d. Univ.) БУК.

W. Porstmann, Untersuchungen über Aufbau und Zusammenschluß der Maßsysteme. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 315; C. 1921. III. 901.) Nach Auseinandersetzung des römischen und arabischen Zahlensystems und ihrer Unterschiede findet Vf. das Wesen unseres jetzigen Zahlensystems im begrifflichen Dezimalsystem, dem arabischen Zeichensystem und der Dreistellenregel, d. h. der Gewohnheit, beim Aussprechen der Zahlen je drei Stellen zusammenzufassen. Dieses Verf. reicht allerdings nicht für beliebig große Zahlen aus, da nicht für alle Potenzen von 1000 besondere Sprachbezeichnungen existieren. Den hier noch vorhandenen Mängeln will Vf. durch ein von ihm Normung der Normensysteme genanntes Verf. abhelfen. (Physikal. Ztschr. 22. 338—42. 1/6. 363—68. 15/6. [31/7. 1918.]) БУК.

Ormo Masson, Die Konstitution der Atome. Vf. schlägt für die positiv geladenen Bestandteile der Atome den Namen Baron (von *βαρῆς*, schwer) und die Bezeichnung b vor, so daß mit b die Masse 1 mit der Ladung $+1$ und mit e die Ladung -1 mit zu vernachlässigender Masse bezeichnet wird. Die Masse eines elementaren Atoms soll mit A , die Ordnungszahl mit N bezeichnet werden. Durch die Arbeiten von ASSTN ist der aus den Ergebnissen der radioaktiven Forschung abgeleitete Schluß, daß der Wert von A einen integralen Charakter hat, weil die meisten Elemente Mischungen von Isotopen sind, glänzend bestätigt werden. Von

18 nach dem Massenspektrum untersuchten Elementen ergibt nur der H das nicht integrale At.-Gew. 1,008. Er enthält in seinem Kern keine Elektronen und ist ferner dadurch charakterisiert, daß für ihn allein der Quotient $A/N = 1$ ist, während dieser Quotient in keinem anderen Atom kleiner als 2 (und größer als 2,6) ist. Schreibt man $A - 2N = n$, so ist für He, C, N, O, S und die niedrigeren Isotopen von B, Ne, Si und Ar, ebenso vermutlich für die niederen Isotopen von Li, Mg, Ca und einigen anderen leichteren Atomen $n = 0$. Die Gruppe $(b_2 e)$ kann deshalb als sekundäre Einheit der positiven Ladung angesehen werden, und $(b_2 e)_N$ würde dann die Zus. des Kerns eines dieser Atome ausdrücken. Bei den höheren Isotopen von B, Ne, Si und Ar, in den reinen Elementen F und P und bei den Cl-Isotopen liegt der Wert von n zwischen 1 und 4; im As ist er 9, in den beiden Br-Isotopen 9 und 11 und in den 6 Isotopen des Kr 6—14. Noch größer ist er im Xe (20—27) und im Hg (37—44). In den zahlreichen Isotopen von Elementen, für die $N = 81—92$ ist, die in den 3 radioaktiven Reihen enthalten sind, ist $n = 42—54$. Für die Nuclei aller Atome vom He bis zum U ergibt sich die allgemeine Formel $(b_2 e)_N (b e)_n$, in der n einen Integralwert von 0—54 hat. Beim H müßte $n = -1$ gesetzt werden. Um den Kern von den peripheren Elektronen zu unterscheiden, setzt man seine Formel in eckige Klammern und erhält für ein elektrisch neutrales Atom die Bezeichnung $[(b_2 e)_N (b e)_n] e_N$. Bei der Aus-

sendung eines α -Teilchens findet im Kern die Rk. $2(b_2 e) = (b_2 e)_2$ statt, und man kann diesen Vorgang durch das Schema $[(b_2 e)_N (b e)_n] e_N = [(b_2 e)_{N-2} (b e)_n] e_N + (b_2 e)_2$ ausdrücken, in dem $(b_2 e)_2$ den doppelt positiv geladenen He-Kern u. das andere Prod. das Ion des neuen Elementes bezeichnet, welches doppelt negativ geladen ist, bis es sich nach seiner Entladung in das Atom $[(b_2 e)_{N-2} (b e)_n] e_{N-2}$ umwandelt. Aus-

sendung eines β -Strahls kann dagegen, da bei ihr der Vorgang $2(b e) = (b_2 e) + e$ stattfindet, durch das Schema $[(b_2 e)_N (b e)_n] e_N = [(b_2 e)_{N+1} (b e)_{n-2}] e_N + e$ ausgedrückt werden. Ebenso lassen sich für andere Vorgänge, wie das Bombardement leichter Atome durch schnell bewegte α -Teilchen, Schemata aufstellen. (Philos. Magazine [6] 41. 281—85. Februar 1921. [8/10. 1920.] Melbourne, Univ.) BÖTTGER.

Andrew Patterson, *Das Elementarteilchen der positiven Elektrizität*. Vorschlag für den Wasserstoffkern statt „Hydrion“ (vgl. SODDY, Nature 106. 502 und PRI-DEAUX, Nature 106. 567; C. 1921. III. 685.) „Hydrion“ zu sagen, ebenso wie man Elektron statt „Elektrion“ sagt. (Nature 107. 75; Physik. Ber. 2. 930. Ref. GER-

LACH.) PFLÜCKE.

Sir Edward Thorpe, *Neuere Anschauungen über die Atomtheorie*. Auszug aus einem Vortrag vor der British Association in Edinburgh. (Chem. Trade Journ. 69. 301—3. 10/9. [7/9.*]) BÜGGE.

Albert C. Crehore, *Ein kopernikanisches Atommodell auf Grund der elektromagnetischen Theorie*. Vf. entwickelt eine etwas abenteuerliche Theorie des Wasserstoffatoms. (Physical Review [2] 17. 541—48; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 931. Ref. A. SMEKAL) PFLÜCKE.

Emil Hatschek, *Anormale Liesegang-Schichtenbildung, verursacht durch Einwirkung von Licht*. Die Rk. von Pb-Acetat mit $K_2Cr_2O_7$ in Agar gel gibt feine gleichmäßige Schichtungen von Pb-Chromat. 1% ige Agarlsig. wurde mit 1% Bleiacetat versetzt und in Röhren zum Erstarren gebracht. Eine 0,5% ige Lsg. von Dichromat wurde auf das Gel geschüttet. Bei längerer Diffusion bilden sich zwischen den ersten Schichtungen neue Banden aus, deren Abstand mit fortschreitender Diffusion sich immer mehr verringert, während der der primären Schichten wächst. Auch wenn eine der beiden Diffusionsphasen, oder beide, um die Wrkg. der Verdünnung zu vermeiden, in großer Menge angewandt wurde, zeigten sich

die Zwischenschichten, die oft ein schraubenartiges Gefüge zeigten. Ebenso wenig wie der Konzentrationsabfall konnte Wärme als Ursache der Erscheinung gefunden werden. Schließlich wurde Licht als Ursache festgestellt. Die einfache Diffusion von Dichromat in Gel ohne Pb ist vom Licht unabhängig. Neutrale Chromate geben die gleiche Erscheinung. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 496—502. 1/9. [27/5.]).

A. MEYER.

M. Polanyi, *Neueres über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte*. Vfgibt einen kurzen Bericht über den Inhalt einer früheren Arbeit (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 1916. 55), in der er eine Theorie der Adsorptionserscheinungen entwickelt hat. Wie dort gezeigt worden ist, kann man unter gewissen Voraussetzungen aus einer einzigen Adsorptionsisotherme eines bestimmten Stoffes an einem bestimmten Adsorbens alle möglichen Adsorptionsisothermen desselben Stoffes am betreffenden Adsorbens vorausberechnen. Die Rechnung zerfällt in 2 Stufen: zunächst wird die für das Stoffpaar Adsorbens-adsorbierter Stoff geltende charakteristische Kurve berechnet, aus der sich die gesuchte beliebige Isotherme herleiten läßt. Einem jeden Punkt des Adsorptionsraums entspricht ein bestimmtes Adsorptionspotential (ϵ), welches durch die von den Adsorptionskräften beim Übergang eines Mols aus dem freien Raum an den betreffenden Ort geleistete Arbeit gemessen wird. Legt man durch eine Stelle von dem Adsorptionspotential ϵ die Niveaufläche, so umschließt sie einen bestimmten Teil des Adsorptionsraums, das Adsorptionsvolumen (φ). Die charakteristischen Kurven geben nun den empirischen Zusammenhang aller Wertpaare ϵ und φ für einen bestimmten adsorbierten Stoff an einem bestimmten Adsorbens an. Die Kurven zeigen einen abschüssigen Verlauf, weil das Adsorptionspotential unmittelbar an der Oberfläche des Adsorbens seinen größten Wert (ϵ_m) hat, während für jeden Wert von φ , der größer ist als das größte Adsorptionsvolumen φ_m , $\epsilon = 0$ wird. ϵ fällt also von ϵ_m auf 0, wenn φ von 0 auf φ_m wächst. Die erwähnten Voraussetzungen für die gegenseitige Berechenbarkeit der Adsorptionsisothermen sind: Unabhängigkeit des Adsorptionspotentials von der Temp. sowie von der Art der Raumerfüllung in der Nachbarschaft des betrachteten Punktes und Anwendbarkeit der Zustandsgleichung auf den Stoff auch im adsorbierten Zustand. Die Prüfung der Theorie an der Hand der Messungen von A. TITOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 641; C. 1911. L 113) und L. BERENYI (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 628; C. 1920. III. 294) hat sehr gute Übereinstimmung ergeben.

Die verschiedenen Werte für ϵ_m , die sich für verschiedene Stoffe an demselben Adsorbens ergeben, sind durch die Gleichung $\epsilon_m = k \cdot \sqrt{a}$ verbunden, in der a die VAN DER WAALSsche Konstante für den betreffenden Stoff, und k ein Proportionalitätsfaktor ist. Die Gleichung ist nur ein besonderer Fall des von Fürst B. GALITZIN (Ann. der Physik 41. 770. [1890]) und D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1856. [1898]) aufgestellten Satzes, daß das Attraktionspotential von zwei verschiedenartigen Molekeln dem Prod. $\sqrt{a_1} \cdot \sqrt{a_2}$ proportional ist, wenn a_1 und a_2 die VAN DER WAALSschen Konstanten der beiden Stoffe sind.

Von dem elektrischen Aufbau der Materie ausgehend, gelangt man zu der Vorstellung, daß der Ursprung von anziehenden Kräften zwischen Molekeln darin zu erblicken ist, daß diese aus irgend einem Grunde einander die entgegengesetzt elektrischen oder magnetischen Teile zuwenden. Diese Orientierung kann indes nicht durch eine Drehung hervorgebracht werden, weil dann die Adsorptionspotentiale von der Temp. abhängig sein müßten. Dann bleibt aber nur die Möglichkeit übrig, daß die Molekeln bei ihrer Annäherung sich gegenseitig so deformieren, daß entgegengesetzt elektrische oder magnetische Pole einander relativ näher kommen. Diese Vorstellung läßt sich auch auf die Kohäsionskräfte übertragen. Die Deformation besteht wahrscheinlich in einer Kernverschiebung. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 370—74. 1/9. 1920. [21—23/4. 1920.*].)

BÖTTGER.

M. Polanyi, *Über Adsorptionskatalyse*. Im Anschluß an seine früheren Arbeiten (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 370; vorat. Ref.) zeigt Vf. im 1. Teil, daß man, ausgehend von unseren neueren Kenntnissen über die Natur der Kraftfelder an festen Grenzflächen ohne Einführung neuer Hypothesen zu dem Ergebnis gelangt, daß an solchen Grenzflächen eine sehr lebhaftere Reaktionsbeschleunigung eintreten muß. Im 2. Teil wird die Größenordnung dieser Reaktionsbeschleunigung berechnet. Hierzu werden zunächst Näherungsformeln für die Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet, aus denen hervorgeht, daß die Wärmesumme der endothermen Elementarrkk. (Vf. bezeichnet mit diesem Namen Rkk., die nur aus einer einzigen Atomverrückung bestehen und unterscheidet zwei Typen, je nachdem das Atom aus einer gebundenen Lage in den freien Zustand — oder umgekehrt — oder aus einer gebundenen Lage in eine andere gebundene Lage springt), aus denen sich eine Rk. zusammensetzt, für deren Geschwindigkeit maßgebend ist. Man findet dann, daß an festen Grenzflächen diese Wärmesumme derart herabgesetzt ist, daß dadurch eine starke Reaktionsbeschleunigung bewirkt wird. Sie ist bei gewöhnlicher Temp. auf etwa 26 Zehnerpotenzen zu schätzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 142—50. 1/4. 1921. [24/10. 1920] Berlin-Lichterfelde.) BÖTTGER.

Kei Iokibé und Sukéaki Sakai, *Der Einfluß der Temperatur auf den Torsionsmodul und die Viscosität fester Metalle*. (Philos. Magazine [6] 42. 397—418. Sept. 1921. [1/7. 1920.] — C. 1921. III. 1050.) WOHL.

C. Mazzetti, *Ternäre Doppelsysteme mit Mischungslücke im flüssigen und festen Zustand*. I. (Vgl. JÄNECKE, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 1; C. 1913. I. 1256.) Es wird zunächst der Fall behandelt, daß nur ein binäres System eine Mischungslücke im fl. und festen Zustand mit Eutektikum darbietet, während die drei anderen Paare eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden. Im Falle, daß zwei der binären Teilsysteme Mischungslücken der erwähnten Art besitzen, sind mehrere Unterfälle zu unterscheiden, je nachdem die Mischungslücken voneinander unabhängig sind oder in eine einzige zusammenfließen. Der Gang der Krystallisation kann leicht übersehen werden, wenn sich die Verfestigung durch aufeinanderfolgende Gleichgewichtszustände hindurchzieht. Die Betrachtungen beanspruchen eine praktische Bedeutung in Fällen, in denen es sich z. B. um die Darst. von Metallen aus ihren Sulfiden handelt. Die B. mehrerer fl. Schichten begünstigt nämlich erheblich die Reindarstellung der Metalle.

II. Besteht ein doppelt-ternäres System aus drei binären Teilsystemen mit Mischungslücke, so treten zwei zusammengesetzte Mischungslücken auf, die zu zwei singulären Dreiecken führen, eines aus drei fl. und eines aus drei festen Körpern. Der Fall wird an Hand von graphischen Darst. behandelt. Endlich wird kurz auf die Eigentümlichkeiten des Falles mit vier binären Teilsystemen mit Mischungslücken hingewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 150—53 und 194—98. 9/8. 1920. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Wilder D. Bancroft, *Die Farben der Kolloide*. X. (IX. vgl. Journ. Physical Chem. 23. 554; C. 1920. I. 545 und vgl. auch Journ. Physical Chem. 22. 601; C. 1921. III. 33.) Die in der Literatur sich findenden Angaben über die *Farben der Gläser, Glasuren und Schmelze* widersprechen einander vielfach so sehr, daß, wie Vf. ausführt, eine sorgfältige Revision des ganzen Wissensgebietes notwendig ist, durch welche die zurzeit noch fehlende wissenschaftliche Grundlage geschaffen werden muß. Als feststehend kann man etwa das Folgende annehmen: Au, Ag, Cu, Pt, Ir, Se, Te, S, C, Pb-Antimonat, Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , As_2O_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, Kryolith sind in den Gläsern und Glasuren in der Regel als zweite Phase vorhanden. Cr ist in irgendeiner Form im Cr-Aventuringlas und Cu im ägyptischen Blau als zweite Phase enthalten. Manche durch Fe, Cr, Mn u. Co gefärbte Gläser

sind optisch leer. In den Schmelzen ist die färbende Substanz der Hauptsache nach von der die Undurchsichtigkeit hervorrufenden adsorbiert. Welche Verb. des Mn u. Cr die Nelkenfarbe hervorbringt, ist nicht bekannt, ebenso sind einige der durch Ni bewirkten Färbungen, namentlich die Blaufärbung, noch nicht erklärt. Auch fehlt eine Erklärung dafür, warum die Cu-Glasuren bald blau, bald grün sind, sowie dafür, daß Co mit Al_2O_3 eine blaue, mit ZnO eine grüne, mit MgO eine nelkenrote Färbung gibt. (Journ. Physical Chem. 23. 603—33. Dez. 1919. CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Wilder D. Bancroft, *Die Farben der Kolloide*. XI. (X. vgl. Journ. Physical Chem. 23. 603; vorst. Ref.) Die Beobachtungen über die Farbänderungen, welche die Edelsteine beim Erwärmen und unter der Einw. der ultravioletten, sowie der Ra-Strahlung erfahren, werden zusammengestellt. Aus ihnen scheint hervorzugehen, daß beim Erwärmen die Edelsteine im allgemeinen farblos werden, und daß die Wrkgg. der Bestrahlung durch Ra und durch ultraviolettes Licht einander entgegengesetzt sind. Ra würde also die Dispersität der kolloiden Teilchen vergrößern, ultraviolettes Licht sie vermindern, oder umgekehrt. Im übrigen ist über die Färbung der Edelsteine, sowie über diejenige mancher anderer Mineralia, z. B. des blauen Steinsalzes, so gut wie nichts mit Sicherheit bekannt. (Journ. Physical Chem 23 640—44. Dez. 1919. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Leonard B. Loeb, *Das Haften von Elektronen an neutralen Molekülen in Luft*. (Vgl. LOEB, Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 435; C. 1920 I. 714.) Vf. findet aus Messung die Beweglichkeit der Luftionen, daß ein Elektron in Luft erst nach 250000 Zusammenstoßen im Durchschnitt an einem neutralen Molekül haften bleibt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 5—10. Januar 1921. [4/12. 1920.] Univ Chicago, Ryerson Physik. Lab.) BYK.

R. A. Millikan und I. G. Barber, *Über die Reflexion und Re-Emission von Elektronen von metallischen Oberflächen, sowie über eine Methode zur Messung des Ionisationspotentials derartiger Oberflächen*. Photoelektronen werden aus Hg-Tröpfchen in Freiheit durch die Wellenlänge 2536Å gesetzt. Andererseits werden Atome von Hg Dampf durch diese Wellenlänge nicht ionisiert. Das Energiequantum, das Elektronen aus fl. Hg in Freiheit setzt, muß also von demjenigen verschieden sein, das dies an freien Hg Atomen bewirkt. Es müssen sich also auch die Ionisationspotentiale in beiden Fällen voneinander unterscheiden. Es ist deshalb eine Reihe von Unterss. im Laboratorium des Vfs. begonnen worden, um den Einfluß der Oberflächenbedingungen auf die Elektronenemission aus festen und fl. Körpern zu studieren. Das Ziel war dabei, zwischen den primären Elektronen, welche von einer Cu-Oberfläche reflektiert werden, und denjenigen zu unterscheiden, welche aus der Cu-Oberfläche infolge des Auftreffens der primären Elektronen abgehen werden. Es sollte ferner das genaue Potential bestimmt werden, bei dem unter einem solchen Elektronenbombardement die Oberfläche neuerdings zu emittieren beginnt. Dieses Potential bezeichnet Vf. als Ionisationspotential der Oberfläche. Es war weiter die Zahl der für jedes primäre Elektron emittierten sekundären Elektronen als Funktion der Energie des primären Elektrons zu bestimmen. Nach Entfernung der Oberflächenschichten war der Einfluß derartiger Schichten auf das Ionisationspotential und auf die Reemission zu ermitteln. Endlich sollte der Einfluß der Temp. auf das Ionisationspotential und der Betrag der Reemission nach sorgfältiger Reinigung der Oberfläche festgestellt werden. Der App. für diese Unterss. besaß einen Thermionen emittierenden Pt-Zylinder, der mit Oxyden von Ba und Ca überzogen war und indirekt durch einen W-Draht geheizt wurde. Für das Ionisationspotential werden zunächst Werte zwischen 5 und 10 Volt gefunden. Keines der auffallenden Elektronen von weniger als 5 Volt Geschwindigkeit wird reflektiert. Nach den Verss. existiert im Gegensatz zu der üblichen Anschauung keine direkte Reflexion eines

Elektrons von einer Cu-Oberfläche oder wenigstens nicht unterhalb des Ionisationspotentials. Bei Steigerung der Energie der einfallenden Elektronen nimmt die Reemission bis zu 300 Volt Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen zu, um von da an konstant zu bleiben. Für Cu geht die Anzahl der für jedes einfallende Elektron in Freiheit gesetzten sekundären Elektronen keinesfalls über 1,3 hinaus. Die Zahl der sekundären Elektronen nimmt etwas bei Reinigung der Oberfläche zu und etwas mit steigender Temp. der Oberfläche ab. Die Maximalenergie der reemittierten Elektronen steigt von 2—5 Volt bei Steigerung der Energie der Primärelektronen von 10 bis 300 Volt. (Proc. National Acad. Sc. Washington, 7. 13. bis 18. Januar 1921. [16/11. 1920,] Univ. Chicago, RYERSON Physikal. Lab.) BYK.

F. Unwin, *Über die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in einigen Metallen.* Vf. hat früher (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 34. 208. [1914]) den Halleffekt und die beiden transversalen thermomagnetischen Effekte bei einigen Metallen bestimmt. Den vierten transversalen Effekt, nämlich den galvanomagnetischen Temp.-Effekt, hat er damals nicht gemessen, da seine Vers.-Anordnung hierfür nicht empfindlich genug war. Da bei der jetzigen Entw. der Elektronentheorie die Verhältnisse der vier Effekte von erheblichem theoretischem Interesse sind, holt er das nun nach. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde das für die anderen Effekte benutzte Thermoelement durch eine Thermosäule mit zehn Lötstellen ersetzt. Der Effekt wurde an *Fe, Ni, Co, Ag, Cu, Zn, Cd, Al* untersucht. Die vier Effekte haben für ein jedes Metall nicht immer das gleiche Vorzeichen, sondern in manchen Fällen sind zwei der Effekte positiv, die beiden anderen negativ. Hierfür gibt die übliche Elektronentheorie der Effekte, die ein Magnetfeld in unmittelbarer Nachbarschaft des Moleküls voraussetzt, keine Erklärung. Dagegen vermag eine Theorie von LIVENS (Philos. Magazine [6] 30. 549; C. 1915. II. 1275.) hiervon Rechenschaft zu geben, wenn sie auch nicht die absol. Größe der beobachteten Effekte darzustellen gestattet. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 41. 44—49. 17/3. [10/1.]) BYK.

A. Muszkat und L. Wertenstein, *Über die Schwankungen der α -Strahlung.* Die experimentelle Bestätigung der Theorie von SCHWEIDLER durch MEYER, REGENER, KOHLRAUSCH u. GEIGER wird illusorisch, wenn man in Betracht zieht, daß diese Forscher ihren Berechnungen falsche Werte für die Konstanten der Atomladung und der Zahl der durch ein α -Teilchen erzeugten Ionen zugrunde gelegt haben. Es ist zu bemängeln, daß sie im allgemeinen mit einer nicht homogenen α -Strahlung gearbeitet haben, u. daß nicht genügend beachtet worden ist, daß die Ablesung eines Elektrometers über seinen elektrischen Zustand im Augenblick der Ablesung nur dann Aufschluß gibt, wenn das Gleichgewicht erreicht ist. Vf. haben Korrektsformeln (für ein aperiodisches Elektrometer und ein Elektrometer mit gedämpfter periodischer Bewegung) abgeleitet, die sie auf eine erneute Messung der Schwankungen der α -Strahlung anwenden, bei der die oben erwähnten Fehlerquellen beseitigt sind. Zur Erzeugung der Schwankungen wurde die Methode von GEIGER angewandt, mit der Verbesserung, daß kanalisierte α -Strahlenbündel zur Anwendung kamen, und die auf einer bestimmten Strecke erzeugten Ionen so genau wie möglich unter Bedingungen, unter denen der Strom dem Sättigungsstrom sehr nahe kommt, gesammelt wurden. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus zwei gleichen α -Strahlenkondensatoren; die durch ein Diaphragma kanalisierten α -Strahlen gelangten senkrecht zu den Kraftlinien in jeden der beiden Kondensatoren. Als Strahlungsquelle dienten zwei Scheiben mit gleichen Mengen aktiven Beschlages von Radiumemanation. Die Schwankungen der β - und γ -Strahlen wurden, da diese Strahlen nur 6% der Gesamtstrahlung ausmachten, rechnerisch vernachlässigt. Die Messungen ergaben für den Schwankungskoeffizienten sowohl bei aperiodischer, wie bei periodischer Elektrometerbewegung

Mittelwerte, die mit den vom Vf. theoretisch abgeleiteten Zahlen übereinstimmen. Mittels eines Saitenelektrometers wurde das Verteilungsgesetz untersucht. Es ergab sich, daß es identisch mit dem GAUSSSchen Fehlergesetz ist. Die Zahl der Schwankungen, deren absoluter Wert zwischen δ_1 u. δ_2 liegt, ist gegeben durch

den Ausdruck $J_{\delta_1}^{\delta_2} = \frac{N_0}{\delta_0 \sqrt{\pi}} \int_{\delta_1}^{\delta_2} e^{-\frac{\delta^2}{2\delta_0^2}} d\delta$, worin δ_0^2 das mittlere Quadrat der

Schwankung, und N_0 die Gesamtzahl der Schwankungen ist. Vers., bei denen insgesamt 304 Schwankungen registriert wurden, ergaben gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Zahl der Schwankungen in Intervallen von 5 Sekunden. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 119—28. April 1921. [21/1. 1920.] Warschau, Lab. f. Radiologie d. Wiss. Ges.) BUGGE.

A. de Gramont, *Über den Nutzen der Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Spektrallinien für die physikalische Astronomie.* Bei der Identifizierung gewisser Linien im Sonnenspektrum mit den Spektrallinien einzelner Elemente hat man den Umstand nicht hinreichend berücksichtigt, daß zwei Linien, die verschiedenen Elementen angehören, deren Wellenlängen jedoch so benachbart sind, daß man sie mit der gefundenen Linie verwechseln kann, im allgemeinen nicht dieselbe Bedeutung für die Erkennung des Elementes haben, dem sie angehören. So werden in dem ROWLANDSchen Atlas des Sonnenspektrums die Zugehörigkeit der Linie 3774,480 zum Yt als fraglich bezeichnet u. die Linie 3600,880 dem Yt u. dem Fe zugeteilt, während die quantitative Spektroskopie lehrt, daß beide Linien zu den empfindlichsten des Yt gehören, und daß die letztere für das Fe, wenn sie ihm überhaupt angehört, von ganz untergeordneter Bedeutung ist. Ebenso kann die Linie 5105,19, die mit dem Zusatz Fe (Cu) versehen ist, durchaus nicht dem Fe zugezählt werden, sondern ist eine der empfindlichsten Linien des Cu. Von den Elementen, von denen man annimmt, daß sie in der Sonnenatmosphäre fehlen, hat Vf. (C. r. de l'Acad. des sciences 171. 1106; C. 1921. IV. 935) gezeigt, daß einige (S, Se, F, Cl, Br, J) keine Linien großer Empfindlichkeit und kein Bogenspektrum geben. Bei den anderen (B, P, As, Sb, Te, Au, Hg) liegen diese Linien in dem Teil des Spektrums, der von der Erdatmosphäre absorbiert wird. Das gibt im verdichteten Funken eine ziemlich starke Linie von der Wellenlänge 3451, mit einer Empfindlichkeit bis $\frac{1}{10000}$, das Sb zwei Linien von $\lambda = 3268$ und 3233 mit der Empfindlichkeit $\frac{1}{1000}$ das Bi die Linie $\lambda = 3068$ mit einer Empfindlichkeit, die größer als $\frac{1}{10000}$ ist, so daß man mit geeigneten Vorrichtungen diese Elemente im Sonnenspektrum würde nachweisen können. Allerdings ist dann nach den Unterss. von A. FOWLER und R.-J. STRUTT (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 93. 577; C. 1919. I. 72) die Beobachtung durch die Absorptionsbanden des Ozons erschwert. LOCKYER hat (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 50; C. 1908. I. 440) das Vorhandensein von S in den Sternen des Orion (Sigel und 17 Sternen der Gruppe B 8 A, Bellatrix und 2 Sternen der Gruppe B 2 A) nachgewiesen; sie enthalten auch He, N, O und Si, und man könnte sie Sterne der Nichtmetalle nennen. (C. r. de l'Acad. des sciences 172. 893—96. 11/4.) BÖTTGER.

C. D. Ellis, *Das magnetische Spektrum der durch γ -Strahlen erregten β -Strahlen.* (Vgl. RUTHERFORD, ROBINSON u. RAWLINSON, Philos. Magazine [6] 28. 281; C. 1914. II. 1384.) Die Erregung von Elektronen verschiedener Geschwindigkeit aus verschiedenen Metallen beim Antreffen von γ -Strahlen kann man dadurch erklären, daß die Energie des emittierten Elektrons gleich einer für den Strahl charakteristischen Energie ist abzüglich der für die Überführung des Elektrons auf seinem Ring an die Atomoberfläche erforderlichen Energie. Der Energieunterschied der Elektronen, die durch den gleichen γ -Strahl aus Pb und Au herausgeworfen werden,

müßte dann gleich der Differenz der Energien sein, die nötig sind, um die Elektronen aus den beiden Atomen zu entfernen. Man kann so, da man die allgemeine Konst. der Ringe in Au und Pb kennt, aus den Elektronenenergien ableiten, aus welchem Ring sie stammen. Die Energie der emittierten Elektronen wurde durch ihre magnetische Ablenkung bestimmt. Die γ -Strahlquelle war ein Rohr mit Ra-Emanation. Wirksam sind dabei die Strahlen von RaB und RaC. Die Elektronen wurden aus U, Pb, Pt, W und Ba in Freiheit gesetzt. Pb und Pt wurden als Metallbleche benutzt, die übrigen Metalle als Oxyde. Für W, Pt, Pb und U wurde eine Gruppe von drei Hauptelektronengeschwindigkeiten gefunden. Die Gruppen hatten bei allen Elementen den gleichen Charakter. Nur waren bei Metallen von niedrigerem At.-Gew. die Linien in der Richtung wachsender Energie verschoben. Die von den W-Elektronen auf der photographischen Platte herrührenden Linien entsprachen einer um 8000 Volt höheren Energie als die Pt-Linien. Es sind drei verschiedene γ -Strahlen zu unterscheiden. Ist E die Energie des emittierten Elektrons, W_1, W_2, W_3 die für die γ -Strahlen charakteristischen, aber von dem getroffenen Atom unabhängigen Energien, W_n eine für jedes Atom charakteristische Energie, so ist $E = W_n - W_a$ ($n = 1, 2, 3$). W_a ist die zur Entfernung des Elektrons aus dem Atom erforderliche Energie. Aus der Veränderung von W_a von Atom zu Atom ist ersichtlich, daß die Elektronen aus dem K-Ring stammen. Für die natürliche γ -Strahlung von RaB haben RUTHERFORD und seine Mitarbeiter angenommen, daß der primäre Vorgang die Emission eines β -Teilchens aus dem Kern ist. Dieses soll dann γ -Strahlen erzeugen, die ihrerseits Elektronen mit hoher Geschwindigkeit aus den Ringen herauswerfen. Die Vers. des Vfs. gestatten, diese Theorie in Einzelheiten zu präzisieren. Dabei werden Elektronen nicht nur aus dem K-Ring, sondern auch dem A'-Ring emittiert. Vf. rechtfertigt das, indem er darauf hinweist, daß dieser Ring doch eine bedeutendere Rolle spielt, als man bisher angenommen hat. Berechnet man die Wellenlängen der drei hypothetischen γ -Strahlen quantentheoretisch, so erhält man sehr kleine Werte, die indes nicht gerade unwahrscheinlich sind. Die γ -Strahlung ist wenigstens zum Teil monochromatisch. Ist die Bindungsenergie eines Elektrons sehr klein gegen die γ -Strahlenenergie, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß der γ -Strahl durch das Elektron absorbiert wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 261—71. Juni. [22/4.] Cambridge Trinity College.

BYK.

Konstantin Iwanow, *Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers im Intervall von 1240 bis 600 mm Wellenlänge*. Vf. arbeitet nach der Methode von A. R. COLLEY (Journ. Russ. Physikal.-Chem. Ges. 38; C. 1907. I. 1303). In dem in Betracht kommenden Spektralgebiet ist nach COLLEY wegen der Abhängigkeit der Dispersionsstreifen von der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen die Best. der Wellenlänge aus relativen Lagen der Streifen prinzipiell unrichtig. Das übliche Meßverf. ist daher durch dasjenige von COLLEY zu ersetzen, bei dem die Wellenlängen aus der Lage eines bestimmten ersten Knotens relativ zu der in den wahren Knoten verlegten Fl-Grenze ermittelt wird (absol. Knotenlage). Als Indicator für die elektrischen Wellen diente ein kleines Geißlerrohrchen. Die Konstanz der Röhrenverkürzung wurde kontrolliert. Ist die Schwingungsperiode des Vibrators der des primären Systems nahe gleich, so können die ersten Knoten infolge der bei ihnen auftretenden Knoten der Vibratorwelle etwas verschoben erscheinen. Diese Fehlerquelle wurde ausgeschlossen. Die Best. des ersten wahren Knotens erfordert die Kenntnis der Brückenverkürzung in Luft. Bei Resultaten, die aus den absol. Lagen des ersten Knotens gewonnen sind, ist die Genauigkeit der Messungen in erster Linie davon unabhängig, wie genau die Fl-Grenze im wahren Knoten eingestellt werden kann, und wie genau der erste Knoten in der Fl. zu ermitteln ist. Folgende Fehlerquellen werden noch durch besondere Vor-

sichtsmaßregeln vermieden. Resoniert die W-Brücke auf die auffallende Welle, so erscheint beim Übergang durch die Brückenperiode ein falscher Streifen; für größere Perioden fällt dabei der Brechungsindex immer größer aus. Eine ähnliche Wrkg. hat auch die Resonanz des Hinterteiles der Drähte, welcher durch die bewegliche Brücke und die hintere W.-Grenze begrenzt ist. Zwischen den Halbwellen 594 und 333 mm erweist sich das elektrische Spektrum des W. als kompliziert gebaut und besteht aus einer großen Anzahl enger Dispersionsstreifen. Die aus der ersten Knotenlage im W. erhaltenen Dispersionskurven verlaufen am ausgeprägtesten. Die Streifen häufen sich in der Richtung der längeren Wellen, um an einer bestimmten Stelle nach Analogie der optischen Bandenspektren abzubrechen. Vf. versucht, eine Formel für ein solches elektrisches Bandenspektrum anzugeben, die die Streifen befriedigend darstellt. Zwischen den Halbwellenlängen 460 und 333 mm verlieren die Streifen ihren regelmäßigen Verlauf. Sie werden wahrscheinlich durch eine neue Serie überlagert. Die beobachteten Dispersionserscheinungen im elektrischen Spektrum des W. verlangen zu ihrer Erklärung Schwingungszentren mit großen Eigenperioden. Zur Erkennung der Natur dieser Dispersionszentren kann man aus der Abhängigkeit der Dispersion und Absorption von der Temp. Anhaltspunkte geben. Vf. bestimmte deshalb die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temp für die dispersionsfreien Teile und den Einfluß der Temp auf den Dispersionsverlauf inmitten eines Dispersionsstreifens. Für Erwärmung des W. bis zum Kp. wurde eine besondere Wanne benutzt, die mit in Bzl gel. Kautschuk gedichtet war. Vf. gibt eine Formel an, die die Brechungsindices in ihrer Abhängigkeit von der Temp im Intervall von 2—90° mit einer Genauigkeit von 0,1% wiedergibt. Die Dispersionszentren mit den großen Eigenperioden sind wahrscheinlich sehr komplizierte Molekularaggregate, die mit steigender Temp. zerfallen. Zugunsten der Assoziationshypothese sprechen auch die Beobachtungen über die Absorption der elektromagnetischen Wellen durch W. Die übliche Leitfähigkeit des W. hat auf die Absorption der Wellen nur verschwindend kleinen Einfluß. Die Größe der sicher festgestellten Absorption ist von der Temp. deutlich abhängig, und zwar im entgegengesetzten Sinne, als es der Fall wäre, falls die Absorption der Wellen von der Leitfähigkeit des W. abhinge. Die Streifen werden bei steigender Temp. weniger ausgesprochen, um bei 50—60° zu verschwinden. (Ann. d. Physik [4] 65. 481—506 30/8 [25/4.] Sofia, Physikal. Inst. d. Warschauer Univ.) BYK.

O. Reinkober, *Ultrarote Absorptionsspektren fester Substanzen in dünnen Schichten*. Zur spektroskopischen Unters. im Ultrarot wurden die Substanzen durch Sublimation oder Verdampfen als sehr dünne Schichten auf Platten von für die Strahlung durchlässigem Material niedergeschlagen. Es wurden in dieser Form die Absorptionsspektren der *Alkalihalogenide* im Wellenlängenbereich bis etwa 8 μ untersucht. (Ztschr. f. Physik 5. 192—97; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 950. Ref. REINKOBER.) PFLÜCKE.

A. Kratzer, *Die ultraroten Rotationspektren der Halogenwasserstoffe*. Die experimentelle Analyse der Feinstruktur der Rotationspektren hat gezeigt, daß die Kernschwingungsfrequenz, der sich die Rotationsfrequenzen überlagern, sich mit dem Quadrat der für die Rotation angenommenen Quantenzahlen nach kleineren Frequenzen verschiebt. Der Zweck dieser Arbeit ist, diese Erscheinung theoretisch aus der Annahme abzuleiten, daß das Molekül bei den in Betracht kommenden Amplituden nicht mehr als harmonischer, sondern als anharmonischer Oszillator zu betrachten ist. (Ztschr. f. Physik 3. 289—307; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 950. Ref. REINKOBER.) PFLÜCKE.

Hans Baudisch, *Thermodynamik?* Das Thermodynamik benannte Berechnungsverfahren ist falsch bezeichnet, da es nicht mit Wärmekräften arbeitet. Vielmehr ist die Bezeichnung Wärmeumwandlung, bzw. *Wärmekinematik* oder

Thermokinematik zutreffend für die bisher üblichen Berechnungen. Trotzdem der Begriff der Zeit in der gebräuchlichen Wärmelehre fehlt, also nur Zustandsänderungen umfaßt werden, die unendlich langsam vor sich gehen, wird sie auf Zustandsänderungen angewandt, die, wie z. B. der Zündvorgang in einem Gasmotor, nichts weniger als langsam vor sich gehen. Dieser Gedankengang wird an Beispielen verfolgt, und weitere Überlegungen werden angeregt. (Ztschr. f. Dampfkessel u. Maschinenbetrieb 44. 308—9. 30.9. Wien.)

SCHROTH.

F. M. Jaeger, *Methoden und Resultate der physikalisch-chemischen Untersuchung bei hohen Temperaturen in den letzten fünfzehn Jahren.* (Vortrag vor der Generalversammlung der Niederländischen Chemischen Gesellschaft in Groningen am 18. Juli 1921.) Das Gasthermometer ist praktisch nicht direkt zur Messung hoher Temp. brauchbar, sondern kann nur zur Eichung von Thermoelementen dienen. Ir ist als Bestandteil der Thermoelemente wegen seiner Flüchtigkeit zu verwerfen, in Folge deren die Pt-Ir-Legierung fortgesetzt ihre Zus. und damit auch ihre EK. ändert. Ir ist vielmehr zweckmäßig durch das schwerer flüchtige Rh zu ersetzen. Auch in der Umgebung des Thermoelementes ist sorgfältig die Anwesenheit von Ir zu vermeiden, da es sich bei der Verflüchtigung leicht mit den Drähten des Thermometers legiert und dessen EK. beeinflußt. Für die Gasthermometer kommt bei hohen Temp. als Füllgas nur N_2 oder A in Betracht, die die Wände der Behälter nicht angreifen und nicht durch sie hindurchdiffundieren. Nachdem ein Normal-Thermoelement an ein Gasthermometer angeschlossen ist, werden Fixpunkte durch Best. von FF. festgelegt, die ihrerseits zur Eichung von sekundären Thermoelementen dienen. Silikate verdienen wegen ihrer Nichtflüchtigkeit als Substanzen für die FF.-Best. den Vorzug vor den flüchtigeren Metallen. Neben den Verbesserungen der Temp.-Best. hat die Genauigkeit des Arbeitens bei hohen Temp. auch durch Vervollkommnung der Öfen zugenommen. Man kann derartige Öfen jetzt als Thermostaten verwenden, weil sie wenigstens in einem Teil ihres Inneren eine konstante Temp. haben. Diese Bemerkungen beziehen sich auf Temp. unterhalb 1656° , während bei noch höheren Temp. die Temp. optisch gemessen werden muß. Allerdings betragen die Genauigkeitsgrenzen der optischen Pyrometrie nur $\pm 25^\circ$. Anwendung hat die Technik der Temp. zwischen 1600 und 1800° hauptsächlich für die Unters. von heterogenen Gleichgewichten in Systemen mit einem, zwei oder drei unabhängigen Bestandteilen gefunden, und zwar waren diese Bestandteile meist Metalle, Metalloxyde und Silicate. Die großen Schwierigkeiten, die beim Studium der Silicate durch deren geringe latente Wärme, ihr geringes Wärmeleitungsvermögen, ihre große Viskosität im geschmolzenen Zustand und ihre geringe Krystallisationsgeschwindigkeit auftreten, hatten dahin geführt, daß die Technik der hohen Temp. gerade hier zur höchsten Vollkommenheit ausgebildet worden ist. Das Studium der heterogenen Gleichgewichte in binären und ternären Systemen, in denen außer SiO auch die Oxyde von Ca, Mg und Al auftreten, wurde hauptsächlich mit Rücksicht auf die Erstarrungsproz. bei der magnetischen Gesteinsbildung begonnen. Sie haben zugleich Licht über die Fabrikation von *Portlandzement* und anderer hydraulischer Zemente sowie über die Fabrikation der feineren Glassorten verbreitet. Auch sind die Bildungsbedingungen der Pyroxen- und Olivinminerale dadurch klargestellt worden. In den letzten Jahren sind ferner bei hohen Temp. untersucht worden: die spezifische Wärme, die D., die innere Reibung, der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie, das elektrische Leitvermögen. Die Steighöhenmethode ist für die Best. der Oberflächenspannung bei hohen Temp. ausgeschlossen und wird durch die Beobachtung des Maximaldruckes ersetzt, bei dem eine Gasblase in der Fl. gerade noch existieren kann. Vf. leitet die zugrunde liegende Beziehung theoretisch ab. Bei Zunahme des At.-Gew. in der Reihe der Alkalichloride oder der Na-Halogenide

nimmt bei der gleichen Temp. die Oberflächenenergie regelmäßig ab. Für nicht ionogen gebundenes Halogen ist der Gang gerade der umgekehrte, so bei Chlor-, Brom-, Jod-Benzol. Die geschmolzenen Salze besitzen weit niedrigere Koeffizienten der molekularen Oberflächenenergie als die organischen Verb. Negative Substituenten wie NO_2 , NO , COOH wirken vergrößernd auf die Oberflächenspannung. Eine praktische Bedeutung haben die Unterss. über hohe Temp. namentlich der Glassorten in Amerika erhalten. (Chem. Weekblad 18. 428—33. 13/7.) BYK.

W. Herz, *Zur Kenntnis des Verhaltens von organischen Flüssigkeiten.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 250; C. 1921. III. 716.) Vf. gibt der von LONGINESCU (Ann. scient. Univ. Jassy 1. 359; C. 1901. II. 753 und 1903. I. 751) für nicht assoziierte organische Fl. aufgestellten Beziehung die Form (1) $T_k(d_k\sqrt{n}) = \text{Konst.}$, in der T_k die kritische Temp. in absol. Zählung, d_k die kritische D., und n die Zahl der Atome in der Molekel bezeichnen, und findet sie an 27 Stoffen nahezu bestätigt. Die Konstante ist 450. Da $n = T_k/0,9 p_k$, wo p_k der kritische Druck ist (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 294; C. 1920. III. 229); so wird (2) $T_k p_k/d_k^3 = \text{Konst.}$, und diese Konstante müßte dann unter Zugrundelegung der Zahl 450 gleich $225 \cdot 10^9$ sein. Auch dies wird für einige organische Verb. bestätigt (C_6H_6 gibt einen etwas zu großen, CO_2 einen etwas zu kleinen Wert). Da ferner $d_k = M/9.24 z$ ($M = \text{Mol.-Gew.}$, $z = \text{Zahl der Wertigkeiten}$) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 278; C. 1920. III. 904) ist, so ist auch (3) $T_k \cdot z/(M\sqrt{n}) = \text{Konst.} = 48,7$. Die Richtigkeit dieser Formel wurde an 70 aliphatischen Verb. bestätigt; bei den untersuchten aromatischen war durchweg die Neigung der Konstanten, höhere Werte anzunehmen, vorhanden. Diese Abweichung verschwindet, wenn man den C nicht wie bei den aliphatischen Verb. als 4-, sondern als 3-wertig einführt, wofür die Röntgenphotogramme des Benzols und Graphits sprechen. Durch Verb. der letzten Formel mit der auf die kritische Temp. umgeschriebenen TROUTONSchen Regel $M \cdot L/T_k = 14$ ($L = \text{Verdampfungswärme beim Kp.}$) ergibt sich (4) $L \cdot z/\sqrt{n} = \text{Konst.}$ (686). Auch diese Beziehung wurde bestätigt, wenn der C der aromatischen Verb. wieder als 3-wertig eingeführt wurde. Für N-haltige oder für Cyclomethylenverb. fallen die Werte der Konstanten zu hoch aus. Da für nicht assoziierte Fl. $L = 0,666 p_k d_k$ ist (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 323; C. 1919. III. 346), so wird auch (5) $p_k \cdot z/(d_k\sqrt{n}) = \text{Konst.}$, wobei sich die Konstante zu 1030 ergibt. Endlich folgt aus (3) und (5) $M = 21,2 \cdot d_k T_k/p_k$, eine schon lange bekannte Beziehung (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 109; C. 1920. I. 791). Ob diese Gleichungen auch für komplizierter zusammengesetzte und nicht miteinander verwandte Verb. gelten, kann, da es am notwendigen Tatsachenmaterial fehlt, nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 202—6. 8/8. [22/5.] Breslau, Univ. Phys.-chem. Abteil.) BÖTTGER.

Sidney Young, *Über die Siedepunkte und kritischen Temperaturen homologer Verbindungen.* Es gibt eine Anzahl verschiedener empirischer Formeln, um in homologen Reihen den mit wachsender Atomzahl steigenden Kp. zu berechnen. Vf. stellt für die normalen Paraffine von CH_4 bis $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ die empirischen und die berechneten Siedetemp. zusammen und zeigt, daß seine Formel für den Zuwachs Δ der Siedetemp. zweier aufeinanderfolgender Glieder $\Delta = \frac{144,86}{T_{0,0148}\sqrt{T}}$ den besten Anschluß gibt. Etwas weniger gut ist die Übereinstimmung bei den Isoparaffinen. — Das Verhältnis der kritischen Temp. zur Siedetemp. fällt in homologen Reihen mit wachsendem Mol.-Gew. Das Verhältnis ist nahe dasselbe für nahverwandte (nicht homologe) Substanzen. Bei isomeren Substanzen ist das Verhältnis für die Isoverb. höher, und für die Disoverb. noch höher. (Proc. Dubl. Soc. (N. S.) 15. 93—98. 1916.) PFLÜCKE.

M. Padoa, *Studien über die spezifischen Wärmen.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 198–202. 21/9. 1920 — C 1921. III. 588) Byk.

A. P. Mathews, *Die Beziehung der Molekularkohäsion zur Oberflächenspannung und Gravitation, eine hypothesenfreie Methode zur Bestimmung des „a“ der van der Waalschen Gleichung, und die Deutung der Konstanten in dem Gesetz der Oberflächenspannung von Eötvös und den Formeln für die Verdampfungswärme von Dieterici und Mills.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 17. 603; C. 1913 II. 1101.) Es wird das Gesetz der Oberflächenspannung von EÖTVÖS in der ursprünglichen Form $s \cdot V^{1/3} = C(T_K - T)$ [s = Oberflächenspannung, V = Molvolumen] und die Bedeutung der Konstanten C auf folgende Weise abgeleitet: Zuerst wird gezeigt, daß die von GOLDHAMMER entleckte Beziehung $D_{Fl} - D_{Dampf} = C'(T_K - T)^{1/2}$ (Ztschr. f. physik. Ch. 71 577; C. 1910. I. 2050) für nicht assoziierende Substanzen von O_2 bis zu höheren KW-stoffen u. Estern und von O^0 absol. bis zu T_K Giltigkeit hat, also für einen viel größeren Bereich als das Gesetz der geraden Mittellinie. Bei assoziierenden Substanzen nimmt C' von O^0 C an etwas mit steigender Temp. ab, bei Äthylalkohol wird C' 40° vor T_K wieder konstant. Aus der Gleichung ergibt sich die D . bei O^0 absol. $D_0 = C' \cdot T_K^{1/2}$. Die so für nicht assoziierende Stoffe berechneten Werte für D_0 stimmen mit den von TIMMERMAN aus Bestst. von D bei tiefen Temp. extrapolierten Werten gut überein, ebenso — außer bei Stoffen mit sehr einfach gebautem Molekül — mit den aus der VAN DER WAALSschen Gleichung $D_0 = D T_K \cdot S$, wo $S = R T_K / P_K V_K$, ermittelten Zahlen und liegen tiefer als die aus dem Gesetz der geraden Mittellinie sich ergebenden D_0 -Werte. Vf. nimmt nun an, daß die Oberflächenschicht einer Fl. aus n Lagen von der Dicke eines Moleküls besteht, und macht plausibel, daß n umgekehrt proportional $(D_{Fl} - D_{Dampf})^2$, und bei O^0 absol. $n = 1$ ist. Die Arbeit, um ein Mol aus dem Innern der Fl. durch die Oberfläche zu transportieren, findet Vf. zu $s \cdot V^{1/3} \cdot N^{1/3} \cdot n$ [N = AVOGADROsche Zahl] und setzt sie gleich $1/3$ der nach VAN DER WAALS beim Verdampfen gegen die Kohäsionskräfte geleisteten Arbeit $a(1/V_{Fl} - 1/V_{Dampf})$. Werden nun noch aus der GOLDHAMMERSchen Gleichung die DD . durch Temp. ersetzt — n wird auch direkt als Funktion der Temp. abgeleitet —, so folgt die EÖTVÖSsche Gleichung mit $C = a \cdot D_0 / 3 M N^{1/3} T_K$ [M = Mol. Gew., a aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung]

Zur Prüfung dieser Gleichung werden zuverlässige Werte von a nach zwei Methoden berechnet. 1. Bei nicht zu hohen Drucken und nicht zu tiefen und hohen Temp. gilt die Gleichung von DIETERICI (Ann. der Physik 25. 569; C. 1908. I. 1249) $L - E = C'' T \cdot \ln D_{Fl} / D_{Dampf}$. [L = Gesamte Verdampfungswärme, E = äußere Arbeit.] Vf. spricht als ein bei T_K giltiges Grenzgesetz die Gleichheit dieses Ausdrucks mit $a(1/V_{Fl} - 1/V_{Dampf})$ aus und kommt so zu der Beziehung $a = C'' B T_K V_K$. Zur Berechnung von a aus C'' werden die von MILLS (Philos. Magazine [6] 22. 94; C. 1911. II. 1090) bestimmten C'' -Werte benutzt. 2. Für die Konstante der von MILLS (l. c.) gefundenen Gleichung:

$$L - E = \mu (D_{Fl}^{1/3} - D_{Dampf}^{1/3})$$

hatte Vf. in (Journ. Physical Chem. 17. 531; C. 1913. II. 838) den Wert:

$$M \cdot \mu = 3a / M^{1/3} V_K^{1/3}$$

angenommen. Hier wird diese Beziehung bewiesen, indem wie oben $L - E$ für T_K gleich $a(1/V_{Fl} - 1/V_{Dampf})$ gesetzt wird. Aus den von MILLS (l. c.) bestimmten μ -Werten wird a berechnet. Die nach DIETERICI und MILLS berechneten a stimmen sehr gut überein, besonders wenn statt des beobachteten μ ein — nur für Stoffe mit hohem T_K stärker abweichender — Wert benutzt wird, den MILLS aus der Gleichung $dP/dT = 2R/V_K$ abgeleitet hat.

Mit diesen Werten von a ist Vf. in der Lage, auch die früher gewonnene Gleichung $a = N^2 (m^2 k \text{ val} / M)^{1/2}$, [$m^2 k$ = Anziehung durch Gravitationskräfte

zwischen zwei Molekülen im Abstände von 1 cm, ν = Zahl der Valenzen im Molekül] zu bestätigen. Die aus letzter Gleichung berechneten a -Werte stimmen mit den oben abgeleiteten bis auf 3%, zum großen Teil innerhalb 1%, überein. Nur komplizierte Verbb., Ester und höhern Kohlenwasserstoffe, geben größere Abweichungen. Für N_2 und H_2 wird a nicht nach DIETERICI oder MILLS, sondern nur ungefähr auf Grund der von PLANCK angegebenen Verdampfungswärme des N_2 bestimmt. Letztere a -Werte führen für das b der VAN DER WAALSschen Gleichung zu der Größe $V_K/1,897$, deren Realität Vf. zu begründen sucht. Zur Deutung der letzten Gleichung für a wird kurz eine Vorstellung entwickelt, nach der die Gravitationskräfte durch die Valenzelektronen elektrostatisch zu Kohäsionskräften vergrößert werden.

Führt man in die Formel für die DIETERICISCHE Konstante die Größe $S = R T_K/P_K V_K$ ein, so folgt $C'' S = a/V_K^2 : P_K$, also das Verhältnis des inneren und äußeren Druckes bei T_K . Das Verhältnis schwankt von ca. 7 bei zusammengestauten Stoffen bis ca. 6 bei einfachen Stoffen. Bei Diisopropyl und n-Pentan ist das Verhältnis gemessen. Die Übereinstimmung ist gut. Der in (Journ. Physical Chem. 17. 614; C. 1913. II. 1101) gegebene Ausdruck für dieses Verhältnis stimmt schlechter.

Mit den nach obigen Methoden bestimmten a -Werten wird die Konstante C der EÖTVÖSschen Gleichung berechnet und mit experimentell gefundenen Werten verglichen. Meist wurden die von MORGAN (Journ. Amer. Chem. Soc. 35. 1821; C. 1914. I. 837), in einigen Fällen die von RAMSAY und Mitarbeitern bestimmten Zahlen für C herangezogen, von zwei für einen Stoff vorliegenden Werten wurde der größere gewählt. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, so daß die EÖTVÖSsche Gleichung in der vom Vf. gegebenen Form zur Berechnung von a verwandt werden kann. Schließlich wird gezeigt, daß die alte YOUNGSche Gleichung $\lambda = K \cdot r/4$ [K = Kohäsionsdruck, r = Wirkungsradius der Molekularanziehung] sich unter Einführung von $K = a/V^2$ in die Form überführen läßt, die die EÖTVÖSsche Gleichung mit dem vom Vf. berechneten C beim absol. Nullpunkt annimmt. (Journ. Physical Chem. 20. 554—96. Okt. 1916. Chicago, Univ.) WOHL.

J. E. Mills, *Molekulare Anziehung. XIII. Bemerkung zu einem Aufsatz von A. P. Mathews.* Vf. führt aus, daß MATHEWS (Journ. Physical. Chem. 20. 554; vorst. Ref.) in seinen letzten Diskussionen der Gleichungen von VAN DER WAALS, MILLS und DIETERICI lediglich für das den inneren Druck ausdrückende Glied a/v^2 der VAN DER WAALSschen Gleichung den genaueren Ausdruck substituiert hat, den Vf. aus den beiden letzten Gleichungen abgeleitet hat. Infolgedessen sind die von ihm aus diesen drei Gleichungen gezogenen Schlüsse falsch. In der erwähnten Arbeit von MATHEWS finden sich auch noch andere Irrtümer. Der wesentliche Teil seiner Arbeit, die Herleitung einer Beziehung zwischen gravitierenden, molekularen und chemischen Kräften aus den Arbeiten von GOLDHAMMER und EÖTVÖS wird durch die zuvor erwähnten Irrtümer nicht berührt. (Journ. Physical Chem. 21. 101—6. Februar. 1917. [14/10. 1916.] Columbia, S. C. Univ. of South Carolina.) BÖ.

J. E. Mills, *Molekulare Anziehung. XIV. Spezifische Wärmen der Elemente und einige Daten für Energieumwandlungen.* (XIII. vgl. Journ. Physical Chem. 21. 101; vorst. Ref.) In einer Anzahl von Tabellen verzeichnet Vf. die ihm am zuverlässigsten scheinenden Werte der spezifischen Wärme der Elemente (mit Ausnahme von Cb, Dy, Er, Eu, F, Gd, Ho, Lu, Nd, Pd, Ra, Sa, Sc, Te, Tu, Yt und Y, für die keine Daten gefunden werden konnten), für verschiedene Tempp. (eine Zusatz-tabelle enthält besondere Angaben von Al, C, Cu, Pb, Mg, Hg, Si, Ag, Na, S, Tl u. Zn für Tempp. unterhalb 0°); ferner die FF. und Kpp., Schmelz- und Verdampfungswärmen, sowie die Gesamtwärmen, welche den einzelnen Elementen von 0° (absol.) bis 0° C., von 0° C. bis zu den FF. und von 0° (absol.) bis zum F.

im festen und im fl. Zustand zugeführt wurden; endlich die Werte der Quotienten: Gesamtwärme pro g-Atom des Elementes im fl. Zustand beim F. dividiert durch die absolute Temp. des F. Zu den Zahlen über die spez. Wärme und die Gesamtwärme werden für die einzelnen Elemente erläuternde und ergänzende Angaben gemacht. (Journ. Physical Chem. 21, 345—81. Mai 1920. [15/2. 1917.] Columbia, S. C. Univ. of South-Carolina.)

BÖTTGER.

J. E. Mills, *Molekulare Anziehung. XV. Spezifische Wärme der Elemente und einige Energieumwandlungen. Teil II.* (XIV. vgl. Journ. Physical Chem. 21, 345; vorst. Ref.). Die Werte, die Vf. in der 14. Abhandlung zusammengestellt hat (l. c.), benutzt er zur Zeichnung von Kurven, welche die Atomwärmen einiger von ihnen (C als Diamant und Graphit, N₂, Na, Al, Si, Cu, Ag, Hg, Pb) in ihrer Abhängigkeit von der Temp. (in absol. Zählung) darstellen, und gelangt im Anschluß an die Diskussion der Kurven zu den folgenden allgemeinen Sätzen: Die einem einatomigen Element vom absol. Nullpunkt bis zu seinem F. einschließlich der Schmelzwärme zugeführte Gesamtenergie dividiert durch die absol. Temp. des F. ist nahezu gleich der spezifischen Wärme des Elementes bei seinem F. die Schmelzwärme bildet somit die Ergänzung zu der spezifischen Wärme des festen Elementes, und die spezifische Wärme eines fl. einatomigen Elementes kann, soweit der gesamte Energieinhalt der Fl. in Betracht kommt, ohne erheblichen Fehler bis zum absol. Nullpunkt extrapoliert werden. Die Atome der fl. einatomigen Elemente enthalten beim F. T° einen Energiebetrag, der annähernd der Temp. proportional ist u. gewöhnlich 7,5—8,5 T cal. für das in g ausgedrückte At.-Gew. beträgt. Daraus ergibt sich, daß alle Theorien, die auf der Voraussetzung beruhen, die Metallelektronen erforderten eine beträchtliche spezifische Wärmeenergie, irrig sind. Die einem Stoff zugeführte Gesamtenergie kann man sich als die folgenden Wrkkg. hervorrufend denken: Leistung äußerer Arbeit, Vergrößerung der translatorischen Bewegung, Überwindung der molekularen Anziehung, Vergrößerung der intramolekularen Bewegung und Überwindung der chemischen Anziehungskräfte. Vf. zeigt, wie die für diese einzelnen Wrkkg. (mit Ausnahme der letzten) erforderlichen Energiebeträge berechnet werden können, und führt zum Beweis für die Richtigkeit der von ihm ausgeführten Gedankengänge die Rechnung an den Metallen Cu, Zn, Hg, Al, Sn und Pb durch, für die er die Gesamtenergie für je ein Grammatom im geschmolzenen Zustand bei den FF. berechnet. Dieselbe Berechnung wird für die Gesamtwärme des Hg-Dampfes bei dem Kp. des Hg, für die spez. Wärme des fl. Hg, und für die Gesamtwärme von einem Mol H₂, O₂, N₂ und Cl₂ von Normalverhältnissen durchgeführt. Der Vergleich der berechneten mit den beobachteten Werten ergibt (außer beim Cu, Zn und Cl₂, bei denen die Abweichungen vielleicht von den benutzten Daten herrühren können) befriedigende Übereinstimmung. Falls sich die Abweichungen tatsächlich auf die angegebene Ursache zurückführen lassen, gilt das Gesetz, nach dem die molekulare Anziehung dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional ist, bis zum absol. Nullpunkt für den fl. wie für den festen Zustand. Für die Energie, die erforderlich ist, um einen gesättigten Dampf von der Temp. T in ein Gas von derselben Temp. umzuwandeln, dessen Molekeln theoretisch unendlich weit voneinander entfernt sind, und welches daher ein vollkommenes Gas darstellt, wird ein Ausdruck abgeleitet. Die reziproken Werte der Abstände der Molekeln des fl. Hg zwischen den Temp. —20 und 360° nehmen nahezu genau linear mit der Temp. ab. (Journ. Physical Chem. 21, 623—43. Nov. [15/7.] 1917. Columbia, S. C. Univ. of South Carolina) Bö.

C. N. Hinshelwood und E. J. Bowen, *Der Einfluß physikalischer Bedingungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit verschiedener krystallinischer fester Körper.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 40, 569; C. 1921. I. 1013.) Ein Molekül zers. sich nach der statistischen Betrachtung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit nur, wenn seine

Energie um einen gewissen Betrag über dem Energiemittelwert liegt. Dieser Mehrbetrag ist die Aktivierungswärme. Wird die Aktivierungswärme etwa durch eine Veränderung innerhalb des Krystallgitters um q geändert, so wird die Konstante k der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu k' geändert, wobei $\ln \frac{k}{k'} = \frac{q}{RT}$.

Wird das MnO_4 -Ion des Permanganatkrystalles in ein Perchloratgitter eingesetzt, so wird es stabiler, und man kann annehmen, daß seine Aktivierungswärme zunimmt. Wenn die Änderung der Aktivierungswärme durch die Mischungswärme der beiden Komponenten der festen Lsg. gegeben ist, so kann man die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Übergang von einem Permanganatkrystall zu Permanganat im Perchloratgitter vorausberechnen u. mit der Erfahrung vergleichen. Doch ist es zur Prüfung einer derartigen theoretischen Berechnung nötig, die Größe der Krystalloberfläche, die nicht ohne weiteres mit der makroskopischen Oberfläche identisch ist, zu kontrollieren. Auch entsteht eine Komplikation durch den freiwilligen Zerfall anfänglich vorhandener größerer Krystalle, der die Oberfläche in unkontrollierbarer Weise vergrößert. Diese Fehlerquelle wird vermieden, indem man die Krystalle von vornherein verkleinert. Ferner bedecken die Reaktionsprodd. in manchen Fällen den Krystall als dünner Überzug und hindern dadurch den Fortschritt der Rk. Diese Komplikation in Zusammenhang damit, daß die wirksame Oberfläche sich mit der Temp. ändert, macht eine quantitative Best. der Aktivierungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit schwierig. Die Beschleunigung der Zers. durch den Zerfall größerer Krystalle wird experimentell am Ag-Permanganat demonstriert. Dieses Salz entwickelt bereits bei 110°O_2 . Das entwickelte Gas wurde in einer Gasbürette gemessen. Die Reaktionsbehinderung durch Oberflächenschichten, etwa von Chromoxyd, nimmt mit steigender Temp. immer mehr ab, wie an der Zers. von Ammoniumbichromat gezeigt wurde. Dieser Umstand gibt Anlaß zur Entstehung eines scheinbaren, abnorm hohen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit von z. B. 6,5 für 10° , wie er niemals bei einer homogenen Rk. gefunden worden ist. Die Art und Weise, in der die Reaktionsgeschwindigkeit des Krystalles zunimmt, zeigt, daß die wahre Oberflächenvergrößerung nicht die aus den äußeren Krystalldimensionen berechnete ist. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Permanganatkrystallen mit wachsendem Perchloratgehalt bestimmt, und zwar entweder die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einer Zers. von 5%, oder die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit bei vollständiger Zers., wobei auf die Anfangsgeschwindigkeit extrapoliert wurde. Die erste Methode erwies sich als die bessere. Die Aktivierungswärme bestimmt sich aus diesen Verss. zu 309 cal., während nach direkten Bestst. die Mischungswärme für das äquimolekulare Gemisch 260 cal per Grammolekül beträgt. Die Übereinstimmung ist angesichts der geschilderten experimentellen Schwierigkeiten durchaus befriedigend. Die Resultate weisen auf die nahe Verwandtschaft der physikalischen und chemischen Kohäsionskräfte hin. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 203—12 1/6. [25/2.])

BYK.

W. Herz, *Beziehungen der van der Waalschen Konstanten*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 26; C. 1921. III. 850.) Es wird für nichtassoziierte organische Fl. die VAN DER WAALSsche Konstante b auf Grund von Beziehungen, die in (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 293 und 114 153; C. 1920. III. 229 und 1921. I. 402) abgeleitet sind, einmal durch die Zahl n der Atome, ferner durch die Zahl z der Wertigkeiten in der Verb. ausgedrückt. Ersetzt man n durch die von GROSHANS (Ann der Physik [4] 61. 142; C. 98. II. 322) gegebene Beziehung, so ergibt sich b als Funktion des Mol.-Gew. M , des K_p und der DK_p . Die Formel von BOUTABIC (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1080; C. 1913. I. 207) für M führt mit Hilfe der Regel $TK = 1,5 K_p$ zu einer Darst. von b durch DK_p u. pK .

Für a gelten ähnliche Formeln. Das gesamte einschlägige Tatsachenmaterial des LANDOLT-BÖRNSTEIN wird durch die 4 Formelpaare im großen ganzen gut wiedergegeben. Aus einer in Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 278; C. 1920. III. 904 und den hier entwickelten Gleichungen läßt sich der Ausdehnungskoeffizient bei 20° als Funktion von a und b darstellen. Die berechneten und experimentellen Werte sind in guter Übereinstimmung. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 373—75. 1/8. [22/5.] Breslau, Univ.) WOHL.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Eine Studie über katalytische Wirkung auf festen Oberflächen. VI. Oberflächenumfang und spezifische Natur des Katalysators: Zwei unabhängige Faktoren, welche die resultierende Aktivität beherrschen.* (V. Mitt. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 27—40; C. 1921. I. 650.) Bei Ggw. einer geeigneten Oberfläche tritt katalytische Wrkg. nur ein, wenn zugleich eine chemische Verb. zugegen ist, die Zwischenverb. liefert. Oxydierter und dann wieder reduzierter Ni-Staub ist ziemlich schwer und ohne Aktivität. Gefälltes Ni(OH)₂ ist, bei 300° reduziert, aktiv, bei 500° fast inaktiv und schwerer; wird das Ni(OH)₂ auf Kieselgur niedergeschlagen, so ist es nach Reduktion sehr aktiv. Die Stärke der letzteren liegt für NiO und Ni(OH)₂ auf Kieselgur bei 500° zwischen den Werten von reinem Ni(OH)₂ bei 350 bis 400°, bei einer Red. bis zu ca. 75%. Bis 90% erfolgt die Red. bei diesen Temp. ziemlich schnell. Bei 300° oder niedriger ist sie unvollkommen. Durch Hydrieren von Öl bei 180° mit Ni-Kieselgur verschieden starker Red. wurde um so höher schm. Fett erhalten, je höher der Gehalt an metallischem Ni war. Messung der H-Absorption gab ein gleiches Resultat. Je größer die Oberfläche an metallischem Ni ist, desto stärker die Wrkg. des Katalysators. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 99. 490—95. 1/9. [12/5.]) A. MEX.

Irving Langmuir, *Chemische Reaktionen an Oberflächen.* Überblick über die Probleme der Oberflächenadsorption (beständige adsorbierte Films, Dicke der Films, katalytische Gifte, Aktivierung von Katalysatoren, Rolle der Struktur bei der Katalyse). (Chem. Trade Journ. 69. 393—96. 1/10. [28/9 *]) BUGE.

William George Palmer, *Die katalytische Wirksamkeit von Kupfer. 2 Teil.* Es werden die im 1. Teil (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 13; C. 1921 I. 392) beschriebenen Vers. erweitert, indem zur Darst. des katalytisch wirksamen Cu aus CuO an Stelle von H₂ nun CO und CH₃OH benutzt werden und als reaktive Substanz außer A. auch Isopropylalkohol zur Anwendung kommt. Die Vorrichtung zur Messung der H₂-Entw., die als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit dient, wird so modifiziert, daß Variierung der Temp. während eines Vers. möglich ist. Der benutzte Chronograph registriert einerseits die Temp. u. andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit. Aus diesen Kurven werden die Temperatur-Reaktionsgeschwindigkeits Diagramme zusammengesetzt. Die Minimaltemp. für die Darst. des Cu mittels CH₃OH ist 205°. Die Dehydrierung des Isopropylalkohols, der etwas wasserhaltig war, liefert dieselben Resultate, wie die von A. — Die katalytische Wirksamkeit des Cu hängt in unregelmäßiger Weise von der Temp. der Darst. aus CuO ab. Wirksam ist nur das über die Zwischenverb. Cu₂O gebildete Cu, während das aus CuO direkt entstandene Cu nicht inaktiv ist, A. zu adsorbieren. Unterhalb 270° werden die Resultate der meisten Versuchsreihen gut durch die Formel $v = A e^{-K/T}$ wiedergegeben [v = Reaktionsgeschwindigkeit, T = Temp.]. Vf. nimmt an, daß die zunächst dem Cu befindlichen adsorbierten molekularen Alkoholschichten durch Absorption von Strahlung des Cu aktiviert werden. Oberhalb 270° beginnen auch diese Schichten zu verdampfen, so daß die katalytische Wrkg. plötzlich vermindert wird. Isopropylalkohol zeigt bis 300° keine derartige Unregelmäßigkeit in der Reaktionsgeschwindigkeits-Temperaturkurve. Die Konstanten A und K werden berechnet. $K \cdot R$ [R = Gaskonstante] = 38,74 cal./Mol. ist die Aktivierungswärme der Hydrierung. Die Differenz dieses Wertes und der

Wärmetönung der Rk. liefert die Aktivierungswärme W_a der Gegenrk. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ zu 17 cal. Aus der quantentheoretischen Beziehung $Nh\nu/R = K$, bezw. $= W_a/R$ errechnen sich die ν entsprechenden Werte von λ zu ca. 0,8, bezw. 1,6 μ . Bei beiden Wellenlängen zeigt das Cu-Spektrum Absorptionsbanden. — Einzelne Kurven zeigen in bestimmten Temperaturintervallen einen extrem starken Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, der durch besondere Verss. auf die katalytische Wrkg. adsorbierten W . zurückgeführt wird. Die geringe Wrkg. von Cu, das mit H_2 als Reduktionsmittel hergestellt wurde, beruht auf einer Vergiftung des Katalysators mit zurückbehaltenem H_2 . (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 412—25. 2/8. [14/4.] Cambridge) WOHL.

Karl F. Herzfeld, *Zur Theorie der Katalyse bei homogenen Gasreaktionen*. Auf Grund der in (Ann. d. Physik [4] 53. 613; C. 1919. III. 1036) gegebenen Theorie der Geschwindigkeit einfacher Gasrkk. untersucht Verf., welche allgemeinen Eigenschaften die bei der Katalyse denkbar einfachster homogener Gasrkk. auftretenden Zwischenverbb. haben müssen. Es wird die Katalyse von endothermen, nach dem Schema $\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$ und $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$ verlaufenden Rkk. behandelt, bei denen die auftretenden einzelnen Atome durch einen Acceptor weggefangen werden. Unter der Voraussetzung, daß die langsamere katalytische Teilrk. diejenige mit der größeren Aktivierungswärme ist, findet Vf., daß die größeren der beiden Teilaktivierungswärmen kleiner sein muß als die Aktivierungswärme der unkatalysierten Rk. Am günstigsten liegt sie, wenn sie ca. die Hälfte der letzteren ist. Es gibt also eine größtmögliche Beschleunigung durch einen einzigen Katalysator. Mehrere hintereinander wirkende Katalysatoren können stärker beschleunigen. Bei solchen Rkk., die durch extreme Trocknung stark verlangsamt werden, während ihre Geschwindigkeit bei größeren anwesenden Wassermengen unabhängig von der Wassermenge ist, ist — ähnliche Verhältnisse wie in obigen Fällen vorausgesetzt — außer dem W . mindestens noch ein weiterer Katalysator anzunehmen. Über die Katalyse doppelter Umsetzungen kann die Theorie mangels Kenntnis der Aktivierungswärme solcher Rkk. nichts aussagen. Beispiele, auf die sich die Überlegungen anwenden ließen, liegen nicht vor. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 161—74. 27/7. [25/4.]. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) WOHL.

B. Anorganische Chemie.

Snehomoy Datta, *Über die Änderung des Widerstandes des Selen mit der Temperatur*. Die benutzten Se-Zellen wurden durch Zusammenpressen von geschmolzenem amorphen Se zwischen zwei Glasplatten hergestellt. In das Se wurden zwei Cu-Elektroden und die eine Lötstelle eines Thermoelements eingebettet. Die Zelle wurde dann bei Lichtauschluß „angelassen“, d. h. sie wurde etwa 5 Minuten lang auf 200° erhitzt, dann langsam auf 170° abgekühlt und so lange auf dieser Temp. gehalten, bis sie ihre größte Leitfähigkeit erreicht hatte, worauf sie in der Regel schnell abgekühlt wurde. Behufs Unters. der Änderung ihres Widerstandes mit der Temp. wurde die Zelle dann in ein lichtdichtes, doppelwandiges Cu-Gefäß eingeschlossen, dessen Temp. durch Regulierung des Heizstromes verändert werden konnte. Bei den Messungen ist der Umstand zu berücksichtigen, daß die Widerstandsänderung von der Zeitdauer abhängt, innerhalb deren die Änderung der Temp. stattfindet, u. während deren sie vor dieser Änderung auf einer bestimmten Temp. erhalten wurde. Die Widerstands-Temperaturkurve ist umso weniger steil, je länger dies geschah. Bei Berücksichtigung dieser Umstände wurden mit verschiedenen Zellen von verschiedenem Anfangswiderstand übereinstimmende Kurven erhalten, deren Gehalt durch die Potenzreihe $R = R_0 - bt + ct^2$ ausgedrückt werden kann. Die Konstanten b und c sind insofern keine Stoffkonstanten des Se, als ihr Wert von dem Anlassen und der Vorgeschichte dieses Elementes abhängt.

Mit steigender Temp. (bis 170°) nimmt der Widerstand ab, erst schnell, dann immer langsamer. Über 170° hinaus bis zum F. (217°) konnten die Verss. nicht ausgedehnt werden, weil das Se bei 170° zu sublimieren beginnt. Stets zeigt sich aber jenseits dieser Temp. eine Zunahme des Widerstandes, die auch aus der Formel für R folgt, wenn man $b = 0,86$ und $c = 0,0029$ setzt; diese Werte gelten für den Fall, daß die Temp. der Zelle außerordentlich langsam geändert wurde. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die Lichtempfindlichkeit nicht durch die infolge der Bestrahlung stattfindende Erwärmung hervorgerufen werden kann, da diese nur etwa $\frac{1}{25}$ des Lichteffektes zu bewirken vermag. Die ältere Theorie zur Erklärung der Eigentümlichkeiten im elektrischen Verh. des Se kann beibehalten werden, wenn man sie durch die Annahme modifiziert, daß der Übergang des Se in eine allotrope Modifikation nicht bei einer bestimmten, sondern bei jeder Temp. stattfindet, sodaß sich bei jeder Temp. sehr langsam ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den allotropen Formen ausbildet, deren relative Mengen bei den einzelnen Temp. verschieden sind. Die Beständigkeit einer jeden Modifikation wird umso größer, je länger die Temp. konstant erhalten wird. Von den drei kristallisierten Formen zeigen die nadelförmigen Krystalle, die im reflektierten Licht rot, im durchfallenden grauschwarz erscheinen, bei Zimmertemp. eine mäßig große Leitfähigkeit, die beim Erwärmen zunimmt, während die rötliche Farbe allmählich verschwindet. Beim Abkühlen tritt die ursprüngliche Farbe sehr langsam wieder auf, und die Leitfähigkeit wird geringer. Die Leitfähigkeit der weißen hakenförmigen Krystalle ändert sich beim mäßigen Erwärmen nicht. Die rötlichen hakenförmigen Krystalle sind ursprünglich nichtleitend. (Philos. Magazine [6] 42. 463—70. September.)

BÖTTGER.

A. Damiens, *Beiträge zur Kenntnis des Systems Jod-Tellur. Untersuchung der Verdampfung.* Im Anschluß an die frühere Arbeit (Cr. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1141; C. 1921. III. 927) hat der Vf. die Verdampfung von J_2 -Te-Gemischen verschiedener Zus. untersucht. Da die genaue Messung der Dampfspannung des Jods ziemlich schwierig ist, wurden die Gemische der beiden Elemente in Glasröhren gebracht, diese alsdann evakuiert, zugeschmolzen und in einem als Thermostat dienenden Al-Block auf 150 und 170° erhitzt. Die dabei entstehenden Prodd. wurden alsdann untersucht. Es waren deren stets drei: im kältesten Teil große Krystalle aus Jod, wo die Röhren aus dem Al-Block hervorragten (Temp. etwa 100°) TeJ_4 , außerdem ein Rückstand am Boden der Röhre. Sonach überlagern sich stets zwei Erscheinungen, die Sublimation des TeJ_4 und die Dissoziation. Die Menge des verdampften TeJ_4 ist eine Funktion der Sublimation, diejenige des J eine Funktion der Dissoziation, man kann jedoch aus ihnen nicht mit einiger Genauigkeit die Dampfspannung herleiten, denn sie sind lediglich Funktionen der Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, und diese hängt ihrerseits wieder von zahlreichen Faktoren ab. Die Versuchsergebnisse gestatten aber, die Kurven für die Verdampfungsgeschwindigkeit und für die mittlere Zus. der von den verschiedenen Gemischen gelieferten Dämpfe zu zeichnen. Aus diesen Kurven leitet der Verf. folgende Folgerungen her: die Verdampfung tritt mit der Erhöhung der Temp. und mit der Zunahme des Jodgehaltes in dem benutzten Gemisch stärker hervor; das System ist tatsächlich divariant (3 Bestandteile und 3 Phasen). Die Kurven zeigen Knickpunkte in der Nähe der Punkte E' und E , welche Gemischen mit 55 und 60% Jod entsprechen. Daraus ist zu schließen, daß diese zwischen E und E' TeJ_4 als Eutektikum, rechts von E freies TeJ_4 enthalten. Rechts von E' wächst die Dissoziation stärker als die Sublimation, so daß die Verdampfungskurve vom Jod und vom TeJ_4 einander schneiden. Bei dem der Zus. vom TeJ_4 entsprechenden Punkte der Abszissenachse zeigen die Kurven keinerlei Unstetigkeit,

so daß auch aus dieser Tatsache auf das Nichtvorhandensein einer derartigen Verb. geschlossen werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 447—50. [21/2.*]) BÖ.

Franz Skaupy, *Entmischungsvorgänge und Auftreten von Druckdifferenzen in der positiven Säule der Edelgase und ihre Erklärung durch den elastischen Elektronenstoß*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2005; C. 1917. I. 157.) In einer früheren Arbeit (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 18. 230. 1916) hat Vf. gezeigt, daß ein Gemisch von Edelgasen, wenn ein starker Strom hindurchgeht, sich schnell entmischt, so zwar, daß das Gas kleinerer Ionisierungsspannung zur Kathode wandert. Vf. glaubt nun nicht mehr, den Unterschied der Ionisierungsspannungen, sondern den des At.-Gew. als wesentlich betrachten zu sollen. Er wird zu dieser Auffassung geführt durch Beobachtung eines starken Druckunterschieds des Gases zwischen Anoden- und Kathodenraum, wenn ein reines Edelgas, z. B. Ar, von einem starken elektrischen Strom durchflossen wird (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 19. 264. 1917). Das Druckgefälle geht in der Richtung von der Anode zur Kathode. Vf. will diese Beobachtungen deuten, indem er die Annahme rechnerisch zu beweisen sucht, daß ein elastisch an einem Atom reflektiertes Elektron an dasselbe einen doppelt so großen Impuls abgäbe als ein positives Ion gleicher Energie. (Ztschr. f. Physik 2. 213—217.)

FRANCK.*

Georges Déjardin, *Erregung der Argonspektren durch langsame Elektronen*. Zur Erregung der A-Spektren benutzt Vf. eine Lampe mit drei Elektroden mit A unter 0,10 mm Druck. Eine wachsende Potentialdifferenz kann zwischen die Anode und den negativen Draht gelegt werden. Die emittierte Lichtstrahlung wird von einem lichtstarken Spektrographen mit einer Dispersion von 20 Å per mm im Spektralgebiet 4000 bis 4500 analysiert. Geheizt wurde im allgemeinen mit 4 Ampere. Das Ionisationspotential des Gases liegt bei 15 Volt, das Potential, bei dem das Leuchten eintritt, bei etwa 16 Volt. Es wurde mit 16,5, 17, 20, 25, 30 und 33 Volt gearbeitet, wobei eine große Anzahl von Linien photographiert werden konnte, die sämtlich dem roten A-Spektrum angehören. Das blaue Spektrum tritt erst bei einer weit höheren Beschleunigung der Elektronen ein. Zuerst erscheinen davon einige Wellenlängen in der Gegend von 4300 bis 4500 Å bei 34 Volt, und bei 35 Volt im Spektralgebiet 4000 bis 4300. Diese Unterschiede der einzelnen Spektralgebiete sind wohl nur der selektiven Empfindlichkeit der Platten zuzuschreiben. Die trivalenten Linien sind erst bei 40 Volt zu bemerken, während bei 35 Volt die bivalenten Linien erscheinen. Der Elektronenstrom läßt sich mit einem Milliampereometer messen, das man zwischen Anode und Draht einschiebt. Von 18 Volt an nimmt dieser Strom regelmäßig zu, ohne daß bei dem kritischen Potential von 35 Volt, bei dem das blaue Spektrum auftritt, eine Diskontinuität zu bemerken ist. Bei Stromstärken von 4,5 bis 5 Ampere treten die Linien des blauen Spektrums bereits bei 17 Volt auf, sind allerdings dann noch wesentlich schwächer als die des roten Spektrums. Eine genaue Theorie seiner Verss. gibt Vf. nicht. Doch bestätigen sie im allgemeinen die Resultate STARKS über Beobachtung an Kanalstrahlen besonders bzgl. der Rolle der Ionen verschiedener Wertigkeit bei der Lichtemission. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1482—84. 13/6*.)

BYK.

Franz Skaupy, *Der Einfluß der Ionisierungsspannung bei chemischen Reaktionen in Gasgemischen, insbesondere solchen mit Edelgasen*. In Edelgasröhren mit Alkalimetallelektroden dauert die Selbstreinigung des Ne bei Stromdurchgang, nachgewiesen durch spektrale Beobachtung, viel kürzere Zeit als die Selbstreinigung des Ar. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei Befreiung der betreffenden Edelgase von N mit Hilfe von glühendem CaC₂. Der Vf. bringt diese Erscheinungen in einen Zusammenhang mit den relativen Werten der Ionisierungsspannungen der betreffenden Gase, verglichen mit denen der Verunreinigungen. Er nimmt an, daß die Moleküle erst in positive Ionen verwandelt werden müssen, ehe sie reagieren,

die bevorzugte B. der Ionen desjenigen Gases, das in der Mischung die kleinste Ionisierungsspannung hat, macht dann die großen beobachteten Unterschiede verständlich. (Ztschr. f. Physik I. 49—50.)

FRANCK.*

J. Franck und P. Knipping, *Über die Anregungsspannungen des Heliums*. Wie in einer früheren Arbeit (vgl. Physikal. Ztschr. 20. 481; C. 1920. I. 61), muß man beim He in der Gegend von 20,5 Volt zwei um 0,8 Volt voneinander verschiedene Resonanzspannungen erwarten. Auf Grund von Überlegungen von FRANCK und REICHE (vgl. Ztschr. f. Physik I. 154; C. 1920. III. 788) und der Theorie des He-Atoms von LANDÉ ist zu vermuten, daß der kleinste dieser beiden Energiebeträge, der zum zweiquantigen „komplanaren“ Zustand des He führt, einen unelastischen Elektronenstoß darstellt, der keine Emission von Resonanzlicht bewirkt, sondern verbraucht wird, ein um 20 Volt unedleres, instabiles He zu erzeugen, das möglicherweise völlig andere Eigenschaften als das n. He besitzen sollte. Es müßte nämlich in seinen chemischen Eigenschaften den Alkalien ähnlich sein. Es müßte ferner „metastabil“ sein, d. h. nur durch Eingriffe, die das BOHRsche Auswahlprinzip durchbrechen (z. B. starke elektrische Felder, Atomfelder), wieder in den normalen „gekreuzten“ Zustand zurückgebracht werden können. Die Messungen der Vff. führen zur Bestätigung dieser Vermutung. Sie geschehen im Prinzip nach der gleichen Methode wie früher, jedoch in äußerst sorgfältig gereinigtem Gase, um Durchbrechungen des Auswahlprinzips (durch die Atomfelder elektronegativer Verunreinigungen) zu verhindern. In der Tat ergibt sich jetzt für das Resonanzpotential der Wert 21,25 Volt, also fast genau 0,8 Volt höher als früher. Wie erwartet, erscheint jedoch das Resonanzpotential wieder bei 20,5 Volt, sobald, z. B. durch Wegnahme der Kühlung, geringe Verunreinigungen sich dem He beimengen. Dies läßt sich nur so deuten, daß bei 20,5 Volt wirklich das metastabile He gebildet wird, und daß geringe Spuren von Verunreinigungen — besonders kommt Sauerstoff in Betracht — mit ihm zu einer kurzlebigen Verb. zusammentreten, die unter Emission kurzweiligen Lichtes wieder zerfällt. In der Stromspannungskurve zeigen sich noch weitere Knicke zwischen dem Resonanz- und dem Ionisierungspotential, welche dem sukzessiven Auftreten der Linien der Absorptionsserie des He zuzuschreiben sind. Die aus der Lage der Knicke berechneten Wellenlängen sind in guter Übereinstimmung mit dem optischen Befund. Es ist dies ein Resultat von außerordentlicher methodischer Bedeutung. Denn der hiermit eröffnete Weg zur Aufdeckung von Serienlinien unterliegt keinen Einschränkungen seines Anwendungsbereiches und gibt die Möglichkeit einer Spektroskopie in dem äußersten, optisch unzugänglichen Ultraviolett. Die Vff. weisen ferner nach, daß, gegenüber dem Floreszenzcharakter der Emission der normalen Linien, die Emission der Linie 610 Å.-E. bei 20,5 Volt eine Zeitlang nach der Erregung andauert, also Phosphoreszenzcharakter hat, entsprechend der Annahme, daß sie nur beim Zusammentreffen des komplanaren, zweiquantigen He mit Molekülen fremder Gase eintritt, ein Vorgang, der einer chemischen Rk. analog ist. Einen Beweis für die chemische Reaktionsfähigkeit des zweiquantigen komplanaren He sehen die Vff. ferner in dem Auftreten des Viellinienspektrums des He, welches nach LENZ dem He, Molekül zuzuschreiben ist. Metastabile Zustände ähnlicher Art scheinen auch bei komplizierteren Atomen aufzutreten, wie Vff. aus dem Auftreten von Bandenspektren bei Dämpfen einatomiger Metalle schließen. Zum Schluß weisen die Vff. darauf hin, daß das zweiquantige, metastabile He als ein Körper zu betrachten ist, der zum explosiven Zerfall bei ungeheurer Wärmetönung neigt. Die in ganz reinem Gase unendlich kleine Reaktionsgeschwindigkeit wird durch elektroaffine Verunreinigungen katalytisch außerordentlich beschleunigt. Die Vff. glauben, daß hier mehr als eine äußerliche Analogie zu chemischen Prozessen vorliegt, und sind geneigt, anzunehmen, daß in sehr vielen Fällen bei einer chemischen Rk. Quantensprünge statt-

finden, die dem Auswahlprinzip widersprechen, indem zur Reaktionsfähigkeit eines Moleküls Bedingungen notwendig sind, die dieses Prinzip durchbrechen. (Ztschr. f. Physik 1. 320—32)

WESTPHAL.*

J. Franck und E. Einsporn, *Über die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes*. Die von FRANCK und KNIPPING (Ztschr. f. Physik 1. 320; vorst. Ref.) angeregte Methode wird zum Nachweis von weiteren Serienlinien auf den Hg-Dampf zur Anwendung gebracht. Die Ergebnisse der Arbeit, die im wesentlichen in einem Vortrag von FRANCK (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 305; C. 1921. III. 995) schon wiedergegeben sind, sind hier weiter ausgeführt. (Ztschr. f. Physik 2. 18—29; Physik. Ber. 1. 1393. Ref. WESTPHAL.)

PFLÜCKE.

T. Kikuchi, *Über die beweglichen Streifen in einer Neonröhre*. (Vgl. ASTON und KIKUCHI, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 50; C. 1921. I. 394.) Die Unters.-Methode wurde sauberer gestaltet, indem die Entladung nunmehr mit direktem Strom statt mit einer Induktionsspule erregt wurde. Auch wurde das Ne sorgfältig gereinigt. Es waren dann drei Arten von Streifen zu unterscheiden, die sich sämtlich in Richtung der Kathode bewegen. Der Einfluß der Temp., besonders der der fl. Luft, und der des magnetischen Feldes auf die Streifen wurde studiert. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 257—261. Juni. [22/4.] Cavendish Lab.)

BYK.

Arthur Rosenheim und Felix Leyser, *Zur Kenntnis der Iso- und Heteropoly-säuren*. 17. Mitt. *Über Polyborate in wässriger Lösung*. (16. vgl. ROSENHEIM u. JAENICKE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 101. 235; C. 1918. I. 411.) Die Unters. wird ausgeführt, um zu prüfen, ob nicht schon geringe Acidität einer Säure genügt, um halbkolloidale Eigenschaften herbeizuführen. Die Resultate zeigen keinerlei kolloidale Eigenschaften der Borsäure. Zuerst werden Verss. zur polarimetrischen Best. der Borsäure unternommen. Die benutzten Lsgg. enthalten Weinsäure und Borsäure, eine allgemeine Anwendbarkeit des Verf. ist unmöglich. Die alkali-metrische Best. von Borsäure und Boraten wird nachgeprüft. Zum qualitativen Nachweis von Borsäure neben Boraten wird erstere mit Aceton herausgel. Das Gleichgewicht des Systems $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird bei 0° untersucht, u. folgende Salze gefunden: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Verschiedene Pentaborate wurden dargestellt und untersucht. Das Pentaboration ist in wss. Lsgg. beständig. Verss., seine Struktur, entsprechend der WERNERSchen Koordinationslehre, festzustellen, blieben erfolglos. Pentaborate bilden mit Mn^{II} , Cr^{III} , Co^{III} , Cu^{II} anodische Komplexe, Mn wird durch H_2S daraus nicht gefällt. Ein Na-Cu Borat wurde krystallisiert erhalten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 1—38. 26/9. [9/7.] Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Lab.)

ZAPPNER.

E. Gehrcke und E. Lau, *Über die Balmerreihe des Wasserstoffs*. (Vgl. GEHRCKE und LAU, Physikal. Ztschr. 21. 634; C. 1921. I. 714.) Die Energieverteilung der Spektrallinien hat Interesse vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie, insofern bei Abwesenheit von Störungen durch Druck, elektrisches und magnetisches Feld die Energieverteilung in einer einzelnen Spektrallinie sich nur gemäß dem DOPPLERSchen Prinzip auf einen gewissen Spektralbereich verteilt, der durch die Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle gegeben ist und durch Temp. und Mol.-Gew. bestimmt wird. Infolge einer Anregung von W. WIEN haben Vf. von diesem Gesichtspunkt aus die Intensitätsverteilung, Feinstruktur und Breite der Wasserstofflinien experimentell untersucht. Sie teilen zunächst ihre Beobachtungen über die Balmerreihe mit; die über das Viellinienspektrum sollen später folgen. Die früher beschriebene Lichtquelle der Vf. zur Erzeugung von Wasserstoffspektren setzte sie in Stand, das Spektrum unter Ausschaltung des hier sehr störenden Starkeffektes zu erzeugen und Linienverbreiterungen, die durch ihn bedingt sind, zu vermeiden. Für die Ausbildung der Balmerreihe ist im Gegensatz zum Viel-

linienspektrum die Anwesenheit von H_2O -Dampf günstig. Das Licht der H_2 -Röhren fiel auf den Spalt eines Interferenzspektroskops nach LUMMER-GEHRCKE. An Stelle der Skalen konnte eine Camera zur photographischen Aufnahme der Linien gesetzt werden. Die Breite oder Halbweite der Linien wurde einmal unter Teilung des Kollimatorspaltes in zwei Hälften, die verschieden stark beleuchtet wurden, bestimmt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde die Helligkeitsverteilungskurve dadurch gewonnen, daß man den Spalt des Kollimators von oben nach unten mit kontinuierlich zunehmender Lichtstärke beleuchtete, wobei eine Blende auf die Achse eines kleinen Elektromotors gesetzt wurde, so daß eine kontinuierliche Skala von Beleuchtungsstärken in der Spaltebene erzielt wurde. Die so erhaltenen Intensitätsverteilungskurven lassen sich durch die GAUSSSCHE Fehlerkurve darstellen. Die Messungen sind im Einklang mit der auch theoretisch wahrscheinlichsten Annahme, daß die Träger der Balmerlinien H-Atome und nicht H_2 -Molekeln sind. Die Differenz der Schwingungszahlen der Linienkomponenten ist innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, was im Einklang mit den verschiedenen Modellen des Wasserstoffatoms steht. Die genannte Differenz fällt um 25%, kleiner aus, als sich nach der theoretischen Feinstrukturkonstanten von SOMMERFELD berechnet. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten z. B. von H_α hängt von der Erzeugungsart und von der Lichtquelle ab. (Ann. der Physik [4] 65. 564 bis 576. 30/8. [15/6.] Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) BYK.

F. W. Aston, *Die Massenspektren der Alkalimetalle*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 40. 628; C. 1921. III. 447.) Um positive Strahlen der Metalle zu erhalten, bediente sich Vf. der Glühnode, die aus einem 7 mm langen, 2 mm breiten Streifen 0,03 mm dicker Pt-Folie hergestellt war, der zur Aufnahme der Salze U-förmig gebogen war und von zwei Pt Drähten getragen wurde. Durch diese wurde der Heizstrom zugeleitet. Der Anode gegenüber befand sich im Abstand 1 cm in dem zylindrischen Entladungsgefäß die durchbohrte Kathode. Die die Anode tragenden Pt-Drähte waren in einem eingeschliffenen Glasstöpsel befestigt, so daß die Anode leicht entfernt und wieder eingesetzt werden konnte. Das „Parabelverf.“ von J. J. THOMSON gab nur beim Li brauchbare Resultate, aus denen hervorging, daß Li, wie aus seinem At.-Gew. 6,94 zu erwarten war, ein komplexes Element ist, welches aus zwei Isotopen mit den At.-Gew. 7 und 6 besteht. Die übrigen vier Alkalimetalle wurden mittels des vom Vf. schon früher (Philos. Magazine [6] 39. 612; C. 1920. III. 121) benutzten Massenspektrographen untersucht. Es ergab sich, daß Na und Cs einfache Elemente sind, während außer dem schon erwähnten Li auch K und Rb Gemische aus je zwei Isotopen mit den At.-Gew. 39 und 41, bzw. 85 und 87 sind. Die neu erhaltenen Zahlenwerte fügen sich den früher vom Vf. ermittelten sehr gut ein; namentlich ist die folgende Reihe bemerkenswert: Kr 78, Br 79, Kr 80, Br 81, Kr 82, Kr 83, Kr 84, Rb 85, Kr 86, Rb 87. Die sechs At.-Gew. der Halogene sind sämtlich ungerade, von denjenigen der Alkalimetalle sind sieben ungerade, eins ist gerade, von denjenigen der Edelgase endlich sind vierzehn gerade, drei ungerade. Andererseits haben die Halogene und die Alkalimetalle ungerade, die Edelgase gerade Ordnungszahlen. Für die große Mehrzahl der möglichen Konfigurationen ist somit ein geradzahliges At.-Gew. mit einer geraden, ein ungeradzahliges mit einer ungeraden Ordnungszahl verbunden, d. h. in den Kernen der meisten Atomtypen ist die Anzahl der Elektronen eine gerade. (Philos. Magazine [6] 42. 436—41. September [Mai] Cambridge, Cavendish Lab.) BÖTTGER.

G. Canneri, *Über das Thallinitrit*. Verschiedene Vers., Thallinitrit im festen Zustand darzustellen, lieferten statt dessen Thallonitrat. Dann wurde von Bariumnitrit ausgegangen, um daraus durch doppelte Umsetzung mit Thallsulfat das gewünschte Salz zu erhalten. Bei Mischung der berechneten Mengen in der Kälte erhält man ein hellgelbgrünes Filtrat, das bei 0° schwache Dämpfe von salpetriger

Säure abgibt. NH_3 fällt aus der Fl. Ti_2O_3 . Bei höherer Temp. nimmt die Entw. nitroser Dämpfe zu, die sich an der Luft dunkelrot färben. Nach Aufhören der Gasentw. ist die Lsg. entfärbt und gibt beim Eindampfen Thallonitrat. Daran ändert sich auch nichts, wenn man bei niedriger Temp. und reduziertem Druck eindampft. Es war somit nicht möglich, Thallinitrit durch Eindampfen einer wss. Lsg. im festen Zustand zu bekommen. Um die Existenz des Salzes in Lsg. wenigstens sicherzustellen, wurde analytisch das Verhältnis in der Lsg. zwischen dreiwertigem Ti , salpetriger Säure, Gesamt- Ti und Gesamt- N festgestellt. Das Gesamt- Ti wurde als Jodid bestimmt, das dreiwertige Ti als Sesquioxid, der Gesamt- N nach der Methode von DEVARDA (Ztschr. f. anal. Ch. 33. 113. [1894.]) und die Stickoxyde nach der Methode von GERLINGER durch Mischen des Nitrits mit gesättigtem NH_4Cl und Messung des entwickelten N_2 . Wenn auch die analytischen Resultate die Ggw. von salpetriger Säure zeigen, so könnte diese doch möglicherweise frei in der Fl. gel. sein. Aber für die Existenz einer Verb. zwischen ihr und dem Ti spricht das Auftreten von freiem Cl , neben N_2 bei der Best. der salpetrigen Säure. Bei Zusatz von A. zu der das Thallinitrit enthaltenden Lsg. fällt Ti_2O_3 , da sich das Nitrit unter diesen Umständen zers. Das Salz läßt sich mit Ä. ausschütteln, und nach dem Abdampfen des Ä. hat man noch ein Thallsalz, das rotbraune Dämpfe entwickelt, beim Liegen aber in farbloses Thallonitrat übergeht. Zur Analyse ließ sich aber das feste Salz aus dem Ä. nicht bringen. Die Zers. findet wahrscheinlich nach der Gleichung statt: $\text{Ti}(\text{NO}_2)_3 \rightarrow \text{TiNO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5$. Um sie zu verifizieren, wurde die Zers. der wss. Lsg. unter Temperaturerhöhung und Luftabschluß vorgenommen, und das entwickelte Gas aufgefangen. Die B. von N_2O_5 ließ sich in der Tat nachweisen. Zwischenprodd. sind nicht nachzuweisen, ebensowenig die B. von Thallo-Thallikomplexen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 142—46. 13/8. 1920; Florenz, Anorgan. u. Physikal.-chem. Lab. des Inst. di Studi Superiori.) BYK.

H. S. van Klooster, *Gesättigte Lösungen von Kalium- und Magnesiumsulfat bei 25°*. VAN'T HOFF hat in seinem Buche: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen II. 21. Braunschweig, ausgeführt, daß *Polyhalit*, $\text{Ca}_2\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25° in einer Kaliummagnesiumsulfatlsg. mit zweien der folgenden drei Salze *Syngenit*, $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Reichartit*, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u. *Gips*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Gleichgewicht steht. Er wirft die Frage auf, ob nicht wenig unterhalb 25° ein Temperaturpunkt besteht, bei welchem der Polyhalit in die drei genannten Salze zerfällt. Vf. versucht, diesen Punkt zu bestimmen und wiederholt zu diesem Zwecke die Experimente von BASCH (vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1900. 1084; C. 1901. I. 197) zur Best. der Löslichkeitskurven von Kaliummagnesiumsulfat. Es folgt eine Beschreibung der Vers. Die Ergebnisse weichen erheblich von denen BASCHS ab, infolgedessen auch die Schlußfolgerungen, welche VAN 'T HOFF aus denselben gezogen hat, als fraglich bezeichnet werden können. (Journ. Physical Chem. 21. 513—18 Juni 1917. Easton.) BREHMER.

R. F. Geller und D. R. Caldwell, *Die Absorption von Natriumhydroxyd durch Kaoline*. Je 50 g bei 110° getrockneter Nordcarolina-Georgia- u. Florida-Kaolin wurden mit gemessenen Mengen verd. Lsgg. von NaOH 1 Stde. geschüttelt u. nach weiterem 23 Stdn. langem Stehen zentrifugiert. Die Fl. wurde mit gemessenen Mengen Säure angesäuert, und der Säureüberschuß zurücktitriert. Dabei ergab sich, daß 0,125, bezw. 0,100 bis 0,125, bezw. 0,225 bis 0,250%, vom Trockengewicht des Kaolins an NaOH absorbiert werden. Längere Einw. ist ohne Einfluß, dagegen wächst die absorbierte Menge mit der Temp. Die gefundenen Zahlen können durch die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme ausgedrückt werden, so daß sich der Vorgang als Adsorptionsphänomen darstellt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 4. 468—73. Juni. [7/3.] Bureau of Standards, Washington, D. C.) KÖHLING.

Emilio Adinolfi, *Über die Absorptionszentren der gefärbten Lösungen.* Die gewöhnliche Methode des Studiums der Absorptionsbanden in Lsgg. vergleicht miteinander Lsgg. verschiedener Konz. oder verschiedener Dicke, wobei aber von einer Lsg. zur anderen notwendig eine sprungweise Änderung stattfand. Vf. läßt deshalb die Lsg. vor dem Spektrographen in das reine Lösungsmittel diffundieren, wodurch man gleichzeitig auf einer Platte einer kontinuierlichen n. Folge der Lsgg. verschiedener Konz. entsprechende Absorptionsbanden enthält. Es lassen sich so die Zentren der Absorptionsbanden sehr genau bestimmen. Vf. wendet das Verf. auf die Lsgg. von *K- und Ca-Permanganat* an, die mit Hilfe von WRATEN-WAINRIGHT'schen Platten mit Sensibilisierung bis $750 \mu\mu$ untersucht wurden. Die beiden Salze ergeben acht Absorptionszentren, von denen das dritte Zentrum mit der Wellenlänge 5255 \AA . die maximale Intensität besitzt. Die Spektren der beiden Permanganate sind innerhalb der Fehlergrenzen der Methode miteinander identisch, sowohl bzgl. der Lage und Zahl der Zentren, wie in bezug auf die Lage des Maximums. Die Bandenzentren liegen bei $5255, 5055, 5475, 4870, 5710, 4695, 4540, 4390 \text{ \AA}$. Zwischen den acht Zentren besteht eine konstante Schwingungszahldifferenz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 38—41. 20/6. 1920; Neapel, Physikal. Institut d. Univ.)

BYK.

Emilio Adinolfi, *Einfluß der Dissoziation auf die Absorption des Kaliumpermanganats.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 38; vorst. Bef.) Die Diffusionsmethode läßt sich verwenden, um über die Veränderung des Absorptionsspektrums bei Verd. durch Änderung des Dissoziationsgrades zu entscheiden. Sie wird auf KMnO_4 angewandt und ergibt keinen Einfluß der Dissoziation auf das Absorptionsspektrum. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 87—89. 30/6. 1920. Neapel, Physikal. Institut d. Univ.)

BYK.

R. Seeliger, *Über die Anregungsbedingungen der Quecksilberlinien.* Die vom Vf. und POMMERENIG (Ann. d. Physik [4] 59. 589; C. 1919. III. 903) beschriebene Methode wird verfeinert und auf die Emission der Hg-Linien angewandt. Sie ergibt sich als sehr empfindliche Methode, um Verschiedenheit der Anregungsbedingungen der Spektrallinien nachzuweisen. Ordnet man die Maxima der Emission der Linien nach dem Abstand, in dem sie von der Kathode an gerechnet auftreten, so ergibt sich die Reihenfolge: Funkenlinien 1. Nebenserie des Einfachliniensystems — 1. Triplettnebenserie — 2. Nebenserie der Einfachlinien — 2. Triplettnebenserie und schließlich die Linien 2536 und 2847. Diese Reihenfolge ist nach dem früher (l. c.) Ausgeführten in umgekehrter Richtung gelesen, identisch mit der Reihenfolge der Größe der Anregungsspannungen der betreffenden Linien, bzw. Serien. (Ztschr. f. Physik 2. 405—14.)

FRANCK.*

L. Wöhler und O. Balz, *Die Bestimmung der Wertigkeitskala von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan, Zinn und Wolfram mit Hilfe ihres Wasserdampfgleichgewichtes, und der Dissoziationsdruck der Oxyde dieser Metalle.* In dem abgeänderten Zirkulationsapp. von WÖHLER u. PRAGER (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 199; C. 1917. II. 272), von welchem die Abhandlung eine Abbildung enthält, wurden die Wasserdampfgleichgewichte über den Phasen $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$ und $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$ durch Red. der höheren, wie Oxydation der niederen Stufen, d. h. von beiden Seiten bei mehreren Temp. ermittelt. Dabei ergab sich allein die Beständigkeit der schon seither bekannten Eisenoxyde in der chemischen Wertigkeitsfolge: Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul durch quantitative Abmessung der zugehörigen H_2 -Menge und Feststellung besonderer Gleichgewichte für jedes Oxyd. Das bei Rotglut aus Eisen und Wasserdampf direkt entstehende Oxyd wurde als

Eisenoxydul, FeO , nicht etwa als Gemenge von Metall und Eisenoxyduloxyd, Fe_2O_3 , erkannt. Ein Einfluß verschieden großer Stoffmengen zeigte sich hierbei nicht.

Die Wasserdampfgleichgewichte wurden, von Kobaltoxyduloxyd ausgehend, über den Phasen $\frac{\text{Co}_2\text{O}_4}{\text{CoO}}$ und $\frac{\text{CoO}}{\text{Co}}$ für die Temp. 450° ermittelt. Das Wasserdampfgleichgewicht über $\frac{\text{NiO}}{\text{Ni}}$ bei 450° wurde festgestellt. Nickeloxyduloxyd wurde hergestellt, dafür auch die günstigsten Bildungsbedingungen angegeben und bzgl. der Beständigkeit im CO_2 -Strom wie im O_2 -Strom untersucht. Die gleichen Unterss. wurden mit Co_2O_4 vorgenommen. Das von GLASER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **36**, 18; C 1903. II. 482) durch Red. von NiO wie durch Verbrennen von metallischem Ni erhaltene, von ihm als Nickelsuboxyd Ni_2O bezeichnete Prod. wurde untersucht und durch das festgestellte Wasserdampfgleichgewicht als Gemenge von Metall mit NiO erkannt. Es wurde das Wasserdampfgleichgewicht über Cu u. Cu_2O , bezw. diesem und CuO bei 450° festgestellt und keine anderen Zwischenstufen dabei gefunden. Auch über Mn_2O_4 u. MnO wurde das Wasserdampfgleichgewicht bei 450° bestimmt. SnO_2 wurde durch H_2 zu SnO und zu Sn reduziert, umgekehrt auch Sn durch Wasserdampf zu Oxydul oxydiert, und dabei wurden die Wasserdampfgleichgewichte für diese verschiedenen Phasen ermittelt, die als nahe beieinanderliegend erkannt wurden. Andere Zwischenoxyde bestehen nicht. Es wurden von dem gelben WO_3 ausgehend bis zum Metall durch die Wasserdampfgleichgewichte nur das blauviolette W_2O_5 und das braune WO_3 als die einzigen einheitlichen Wolframoxyde zwischen diesen beiden Stufen festgestellt. Die blauen Wolframoxyde mit einem O_2 -Gehalt zwischen WO_3 u. W_2O_5 wurden als Gemenge beider Oxyde erkannt. Ein Einfluß der Stoffmenge auf das Gleichgewicht, also die B. fester Lsgg. war auch hier nicht zu erkennen. Im Vakuum zeigt sich bei 800° bei allen Wolframoxyden geringe Flüchtigkeit, die bei Temperaturerhöhung zunimmt. Es wurden die Reaktionswärmen der Vorgänge nach der VAN'T HOFFSchen Näherungsgleichung für verschiedene Temperaturintervalle mit den ermittelten Gleichgewichten über den Phasen $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_4}{\text{FeO}}$ und $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$ berechnet. Mit Hilfe der ermittelten Gleichgewichtskonstanten u. der durch Interpolation errechneten Bildungskonstanten des Wasserdampfes wurden für die verschiedenen Oxyde die Dissoziationsdrucke berechnet, die naturgemäß sehr klein und bei den beiden Oxyden des Zinns, des Eisens und Wolframs bei 1000° von der Größenordnung 10^{-11} bis 10^{-13} mm Hg sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 406—19. 1/9. [10/7.] Darmstadt, Techn. Hochsch.) BREHMER.

Donald P. Smith, *Versuche über die elektrische Leitfähigkeit einer Wasserstofflegierung*. Wird H_2 auf gewissen Metallen elektrolytisch niedergeschlagen, die ihn okkludieren, so tritt eine vorübergehende Verminderung des elektrischen Widerstandes des Metalles ein. Zu dieser Widerstandsverminderung tritt bei Pd, das stark okkludiert, ein entgegengesetzter andauernder Effekt, d. h. eine Vermehrung des Widerstandes, während bei Pt mit seinem nur schwachen Okklusionsvermögen der vorübergehende Effekt der Widerstandsverminderung oder zusätzlichen Leitfähigkeit allein zu beobachten ist. Von mehreren möglichen Erklärungen der Erscheinung zieht Vf. nur eine genauer in Betracht, die darauf hinauskommt, daß die Leitfähigkeit von einer unbeständigen, wahrscheinlich einatomigen Form des okkludierten Wasserstoffs herrührt, der den Transport von Ladungen zwischen Punkten verschiedenen Potentials innerhalb des Metalles vermittelt. Bei einer solchen Erklärung ist nicht zu erwarten, daß das Metall mit dem okkludierten H_2 das OHM'sche Gesetz befolgt. Das ist in der Tat nicht der Fall, wie Verss. des Vfs. zeigen.

(Proc. National Acad. Sc. Washington 7: 28—34. Januar 1921. [17/11. 1920.] Princeton Univ. Chem. Lab.)

BYK.

J. Lifschitz und Ernst Rosenbohm, *Studien über Chromophorfunktion*. VII. *Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe II.* (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 198; C. 1920. I. 792.) In den von den Vff. bisher untersuchten komplexen Salzen enthielten als Zentralatom das dreiwertige Cr, Mn, Co, Fe, Ni und Sb. Sie haben nunmehr Komplexe mit dreiwertigem Pt, Ir, Rh untersucht, von denen jedoch nur die Rh-Verbb. (Triäthylendiamin-, Hexamin- und Trioxalkomplexe) charakteristische Banden zeigen. Um zu untersuchen, ob sich die breiten, flachen, verwässerten Banden, welche die bisher untersuchten Komplexe zeigen, in Serienbanden auflösen lassen, wurden die vergasbaren Triacetylcarbonate des dreiwertigen Co, Cr und Fe, deren Lösungsspektren denjenigen der Trioxylverbb analog sind (bis auf ein viertes zwischen 3000 und 3500 Schw. E. gelegenes Band), untersucht. Es gelang jedoch nicht, durch die Umwandlung in den Gaszustand eine Auflösung zu bewirken. Sie gelang auch beim Dampf von FeCl₃ nicht, dagegen bei demjenigen von OsO₄, bei dem sich etwa 12 Banden nachweisen lassen. Auch beim Nickelpentoxyl, dem Phoron und dem Naphthachinon gelang die Auflösung der Banden nicht, wohl aber beim Chinondampf. Das Bestreben zur Auflösung in Banden im Gaszustand ist also sehr verschieden. Wo die Auflösung gelingt, lassen sich (auch beim OsO₄-Dampf) die Banden in Serien von der Form $\nu = \nu_0 + na + mb$ bringen, wo ν_0 , a und c Konstanten, n und m ganze Zahlen sind. Für den Chinondampf lautet die Formel $\nu = 2096,9 + n \cdot 35,4 + m \cdot 1,3$ (n = 3 bis 10, m = 0, 6, 6, 4, 9, 11, 15, 23). Nach den an organischen Verbb. gemachten Erfahrungen ist zu erwarten, daß koordinativ gesättigte Komplexe mit ungesättigten Zentralatomen schärfere Banden zeigen als die entsprechenden mit gesättigten. Dies konnte tatsächlich an Komplexen mit zweiwertigem Pt oder Co nachgewiesen werden. Die Banden, welche methylalkoholische Lsgg. von CoCl₂ in CH₃OH zeigen, lassen sich in eine Serie von dem Typus $\nu = na + mb$ ordnen. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 1—14. 2/2. 1921. [17/10. 1920.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

BÖTTGER.

Newell T. Gordon und Donald P. Smith, *Potentialmessungen in der Kupfer-Nickelreihe der Legierungen und einige Beobachtungen an Messingorten.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 20. 228; C. 1921 III. 996.) Bei der Fortsetzung der früheren Unters. über die EK. der Cu-Zn-Legierungen ergab sich, daß kein Mittel gefunden werden konnte, durch welches die Reproduzierbarkeit der Messungsergebnisse und die Konstanz des Endpotentials gewährleistet werden konnte. Auch die von anderen Forschern gewonnenen Ergebnisse sprechen dafür, daß diese Legierungen bisher unerklärte Veränderungen erleiden. Demgegenüber erweisen sich die Cu-Ni Legierungen hinsichtlich ihres elektrochemischen Verh. als sehr regelmäßig, da es möglich ist, reproduzierbare und bis auf 3 Millivolt konstante Potentialwerte zu erhalten. Die Konstanz hält viele Stunden hindurch an. Die Potentialdifferenzen gegen Gemische der Lsgg. von CuSO₄ und NiSO₄ von mäßiger Konz. an Cu⁺⁺-Ionen ändern sich linear mit der Zus. der Legierungen und mit dem Logarithmus der Zus. der Lsgg. An Stelle der von der NERNSTschen Theorie geforderten Konz. an Cu⁺⁺-Ionen kann man dabei die Konz. der Lsgg. von CuSO₄ setzen, falls die Konstanten der Gleichung entsprechend geändert werden. Wird die Oberfläche der Legierung poliert, so wächst ihre Tendenz, Ionen in die Lsg. zu senden, während Elektroden aus den angelassenen und aus den abgeschmirgelten Legierungen nur zufällige und geringfügige Verschiedenheiten in ihrem Verh. zeigen. Wegen der Konstanz und Reproduzierbarkeit der Potentialwerte der Cu-Ni-Legierungen erscheint es gerechtfertigt, die Kalomel-Normalelektrode und andere bei der Unters. der

Amalgame benutzte Verfeinerungen auch auf diesem Forschungsgebiet anzuwenden. (Journ. Physical Chem. 22. 194—215. März 1918.) BÖTTGER.

Tario Kikuta, *Über den Wechsel der Steifheit und des logarithmischen Dekrements bei verschiedenen Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen.* (Vgl. Science reports of the Tōhoku imp. Univ. [1] 10. 1; C. 1921. III. 1051) Um die Unters. bis nahe an den F. der Metalle auszudehnen, wird ein oszillierendes System benutzt, das aus einem Platindraht, einer inerten M. und dem zu untersuchenden Draht besteht. Untersucht werden Pb, Zn, Al, Ag, Au, Cu, Ni, Stahl (0,35%, 0,9%, C), Pt, Duralumin, Messing, zum Teil in verschiedenen Bearbeitungszuständen. Die Steifheit verringert sich mit zunehmender Temp., Strukturänderung des Metalls verursacht einen Knick in der Steifheitstemperaturkurve. Das logarithmische Dekrement verhält sich entgegengesetzt, der Anstieg mit der Temp. ist stärker als vorher der Abfall bei der Steifheit. Wachsen der Krystalle erhöht die Steifheit und verringert das logarithmische Dekrement. (Science reports of the Tōhoku imp. Univ. 10. 139—54. August. Iron and Steel Research Inst.) ZAPPNER.

G. Tammann, *Die chemischen Eigenschaften der Legierungen.* Die durch Zusammenschmelzen zweier Metalle erhaltenen binären Legierungen zerfallen in zwei Gruppen, solche, die aus kristallinen Körnern bestehen, die alle dieselbe Zus. haben, Mischkrystalle, und solche, die aus zwei Krystallarten bestehen. Technisch verwertbar sind hauptsächlich die ersteren. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich in Mischkrystallreihen durchaus kontinuierlich, nicht aber die chemischen. Die Einw. verschiedener Chemikalien auf Cu-Au- und Ag-Au-Mischkrystallreihen wird untersucht und gefunden, daß sie meist innerhalb sehr enger Grenzen liegt. Die Einwirkungsgrenzen sind im allgemeinen das Vielfache von $\frac{1}{2}$ Mol. Au, teilweise erreichen sie diese Vielfachen nicht ganz, teilweise überschreiten sie sie merklich. Für Hg-Salze gibt es keine Einwirkungsgrenze bei Cu Au-Legierungen, denn das Hg diffundiert in die Legierungen und zerstört sie weitgehend. H₂ dringt in Mischkrystalle ein, ohne ihren Aufbau zu zerstören. Zur Deutung der scharfen Einwirkungsgrenzen betrachtet Vf. die Lage der einzelnen Metallatome im Krystalliten, sie sind nicht regellos verteilt, sondern schwingen um die Punkte von Raumgittern. Die Gitter mit verschiedener Anzahl von Punkten werden durch schematische Zeichnungen dargestellt, am wichtigsten ist das 14-Punktgitter, da die Atome von Cu, Au, Ag und die aller Metalle, die mit diesen lückenlose Mischkrystallreihen bilden, die Punkte eines solchen Gitters besetzen. Die beiden Komponenten eines Mischkrystalls verteilen sich in dem Raumgitter so, daß die Symmetrie des Krystalls nicht gestört wird, wenigstens wenn die Abkühlung genügend langsam erfolgt, und die Krystalle Zeit haben, sich zu ordnen. Je nachdem nun Agenzien ein oder mehrere Atome des unedleren Metalls zur Lsg. brauchen, werden sie bei den verschiedenen Konz. der Mischkrystalle lösen oder nicht, je nachdem sie genügend Atome mit dem kürzesten Abstand $a/\sqrt{2}$ vorfinden.

Mit dem chemischen Verh. einer Legierungsreihe steht ihr elektrochemisches in engstem Zusammenhange. Die Spannungen homogener Mischungen sind sehr verschieden, je nachdem, ob innere Diffusion besteht oder nicht. Bei Hg ist das bei gewöhnlicher Temp. der Fall, bei anderen Legierungsreihen, die eine lückenlose Reihe f. Mischkrystalle darstellen, bei höheren. Schon durch geringe Zusätze des unedlen Metalls wächst die Spannung sehr schnell und erreicht bald die des unedlen Metalls. Ist die innere Diffusion nicht mehr merklich, wird das zugesetzte unedle Metall, wenn es unedler als H ist, aus der Oberfläche herausgelöst, und die Legierung zeigt die Spannung der edleren Komponente, Beispiel Cu-Mn. Bei Ag-Au-Legierungen ist Ag-Spannung vorhanden, da dieses durch lufthaltiges W. nicht aus der Oberfläche herausgelöst wird. Durch Eintauchen in HNO₃ wird Au-Spannung hervorgebracht. — Die Spannung von Mischkrystallreihen mit Lücken ist bei

erhöhter Temp., bei der schon innere Diffusion merklich ist, von dem Feingefüge abhängig. Innerhalb einer Mischkrystallreihe ändert sich die Spannung mit der Zus. auf einer Kurve, im Gebiete zweier Krystallarten ändert sie sich nicht mit der Zus. — Die Spannungslinien beim Auftreten von singulären Krystallarten unterscheiden sich nach dem chemischen Verh. der Krystallarten, sie gleichen fast der des einen Metalls. — Weiter wird das Verh. der Legierungen bei der Elektrolyse untersucht. Das NO_3 -Ion löst etwas energischer, als das SO_4 -Ion, die Einwirkungsgrenzen stimmen fast mit denen des O aus schwachen Oxydationsmitteln überein. Die Zersetzungsspannung ist von dem Gehalt der Legierungen abhängig, bei verschiedenen Metallen ergeben sich recht verschiedene Verhältnisse, je nach den Einwirkungsgrenzen des anodisch wirkenden O. Der Polarisationsstrom hängt von der Spannung und der Zus. der Legierung ab, die Elektronen können nicht auf allen, sondern nur auf bestimmten Wegen im Gitter zurückströmen. (Ztschr. f. Metallkunde 13. 406—19. September. [Juni] Göttingen.) ZAPPNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Krystallfelder des Steinsalzes und des Sylvins*. Es wird festgestellt, daß für die bei höherer Temp. isomorph, bei niedriger Temp. nicht wesentlich isomorph mischbaren Salze NaCl und KCl bei Zimmertemp. wenigstens noch eine richtende Nahewrkg. besteht. Steinsalz, bzw. Sylvinspaltblättchen mit einem Tropfen gesättigter KCl-, bzw. NaCl-Lsg. betupft, bedecken sich mit gesetzmäßig orientiert aufgewachsenen Würfelchen. Es ist anzunehmen, daß sich bei Berührung mit gesättigter Lsg. jeweils etwas von der Unterlage löst, wodurch infolge Löslichkeitsverringerung der anderen Komponente deren Abscheidung erfolgen kann. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 577 bis 580. 1/10. Leipzig, Inst. f. Min. u. Petr.) SPANGENBERG.

E. H. Kraus und A. B. Peck, *Einige neue thermisch-optische Beobachtungen an Gips und Glauberit*. Es werden im Vergleich mit früheren Veröffentlichungen von KRAUS am Glauberit (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 321; C. 1913. II. 896) und von KRAUS u. YOUNGS am Gips (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 123; C. 1912. II. 1234) neue exaktere und über ein weiteres Gebiet sich erstreckende Messungen mitgeteilt bezüglich der Temp. der Einachsigkeit bei Gips und bei Glauberit und über die Veränderung des optischen Achsenwinkels von Glauberit mit wechselnder Temp. Die frühere Apparatur (KRAUS u. YOUNGS, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 356; C. 1914. II. 373) wurde durch ein größeres 150 ccm fassendes Ölbad verbessert. Untersucht wurde Gips von Ellsworth (Ohio), von Eisleben, von Cianciana (Sizilien). (19. Rept. Michigan Academy of Science 95—100; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 11—12. 27/8. Ref. H. FRITZSCHE.) SPANGENBERG.

Clementine Wurm, *Die Mineralien in den Einschlüssen des Basaltes vom Finkenberg bei Beuel*. Kurze Übersicht über Art, Erscheinungsform und vermutlichen Ursprung der aus diesem Basalt bisher bekannt gewordenen Einschlüsse. Nach Herkunft u. genetischen Beziehungen werden sie zusammengefaßt als: Quarz, Feldspat, Zirkon. — Diethen, Sillimanit (Fibrolith u. Glanzspat), Cordierit, Korund, Spinell. — Granat, Wollastonit, Diopsid, Skapolith, Orthit. — Olivin, Pyroxen, Hornblende, Biotit, Picotit. — Apatit, Titanit, Titaneisen, Magneteisen. — Schwefelkies, Magnetkies, Kupferkies und gediegen Kupfer, Eisen(?), Molybdänglanz, Graphit, Zinkblende. — Neubildungen: Kalkspat, Aragonit, Eisenspat, Baryt, Phillipsit und Opal. — Tridymit und Gips, die früher von O. BECKER angegeben wurden, erwiesen sich als Opalsubstanz, bzw. Aragonit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 581—90. 1/10. Bonn, Mineral. Inst. d. Univ.) SPANGENBERG.

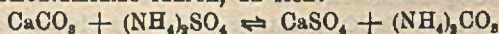
C. Perrier, *Über die wahre Natur des Rosasits*. I. LOVIBATO hat (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 17. II. 723; C. 1909. I. 870) ein von ihm Rosasit ge-

nanntes Mineral beschrieben, dem er die Zus. $2\text{CuO} \cdot 3\text{CuCO}_3 \cdot 5\text{ZnCO}_3$ zuschrieb und das er als eine neue Spezies ansah, da es nicht auf Malachit zurückgeführt werden konnte. Da gegen die aufgestellte Formel Bedenken schon deshalb bestanden, weil sie unwahrscheinlicher Weise anhydrisch ist, hat auf Veranlassung von ZAMBONINI Vf. die Analyse des Minerals nochmals kontrolliert. Eine homogene Probe wurde in einem elektrischen Ofen im CO_2 -freien und trockenen Luftstrom calciniert, um den eventuellen Verlust an CO_2 und H_2O festzustellen. Der Glührückstand wurde in HNO_3 aufgenommen und zur Trockne verdampft, um die SiO_2 untl. zu machen. Nach dem Filtrieren wurden Cu und Pb elektrolytisch bestimmt. Das Fe wurde vom Zn nach erfolgter Konz. durch doppelte Fällung mit NH_3 getrennt und endlich das Ni als Salz des Dimethylglyoxims bestimmt. Die Trennung des Mg vom Zn wurde durch Fällung des ersteren als Ammoniummagnesiumphosphat in stark ammoniakalischer Lsg. und des letzteren als Zn - NH_4 -Phosphat ausgeführt. Ni und Mg waren den Analysen früherer Autoren entgangen. Nach den Resultaten der Analyse ist das Mineral eine Verb. des Typus $\text{R}^{\text{II}}\text{CO}_3 \cdot \text{R}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ($\text{R}^{\text{II}} = \text{Cu, Zn}$), d. h. vom Typus des Malachits. Nicht klar ist, ob das Fe als isomorph mit Cu und Zn, also zweiwertig, auftritt oder als dreiwertig aus einer Verunreinigung des Minerals durch Limonit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 119—21. 20/2. [16/1.] Turin, Mineralog. Inst. d. Univ.) BYK.

C. Perrier, *Über wahre Natur des Rosasits. II.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 30. I. 119; vorst. Ref.) Die Kryställchen des Rosasits sind pleochroitisch, und zwar schwach hellblau in der Längsrichtung, lebhaft blau senkrecht dazu. Bei Beobachtung mit gekreuzten Nikols und parallelem Licht zeigen die Krystalle Extinktion parallel zur optisch negativen Längsrichtung. Wahrscheinlich krystallisiert nach dem optischen Befund das Mineral rhombisch, obgleich man nicht das monokline System ganz ausschließen kann. Entgegen den Angaben von LOVISATO unterscheidet sich Rosasit von Malachit nicht durch seine D. Die beiden Mineralien unterscheiden sich indes chemisch trotz der Gleichheit des Typus durch den weitgehenden Ersatz von Cu durch Zn im Rosasit, sowie durch optische Unterschiede, so die Art des Pleochroismus. Der Auricalcit, ein drittes in der Natur vorkommendes Hydrocarbonat von Cu und Zn, unterscheidet sich ebenfalls deutlich optisch vom Rosasit. Der Rosasit bleibt so eine besondere mineralogische Spezies. Nach WERNER wäre ihm die Formel $[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}]_2 \text{Zn, Cu}$ zuzuschreiben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 143—45. 6/3. [16/1.] Turin, Mineralog. Inst. d. Univ.) BYK.

Graham John Mitchell, *Kupfererzlager im Warrendistrikt.* Erörterung der geologischen und mineralogischen Verhältnisse. (Engin. Mining Journ. 112. 246 bis 250. 13/8) DITZ.

G. Adolf, M. Pulfrich und G. Linck, *Über die Darstellung des Dolomits und die Dolomite des Röt in der Umgebung von Jena.* Anschließend an frühere Unters. von LINCK und SPANGENBERG (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 529; C. 1913. II. 1511) versuchte M. Pulfrich (Diss. 1921) CaCO_3 in der labilen Vateritform durch Einw. von MgCl_2 oder MgSO_4 bei Ggw. von NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Dolomit zu verwandeln. Die Ammoniumsalze führen, da sich:



mit steigender Temp. nach rechts verschiebt, zur Ausfällung von Mg, das als Dolomit oder Magnesit sich ausscheidet, sobald Kohlensäureüberdruck (ca. 45 Atmosphären, erhöhte Temp. (135—150°) u. entsprechende Zeitdauer (50—150 Stdn.) angewendet werden. Durch Veruchreiben werden die optimalen Bedingungen für größtmögliche Ausbeute an Dolomit festgelegt. Im allgemeinen enthalten die Bodenkörper neben Dolomit noch Kalkspat u. Magnesit oder eines von beiden Mineralien. Es

zeigt sich, daß sich die chemische Zus. schneller einstellt als die mineralogische. — Diese Unters. verschafft weiteren Einblick in die Genesis der Dolomitgesteine und wird von G. LINCK bei der lithogenetischen Betrachtung der von G. Adolf (Diss. Jena 1920) untersuchten Dolomite des Röt in der Umgebung von Jena herangezogen. Die mitgeteilten petrographischen, chemischen und mkr. Verhältnisse von 34 Dolomitgesteinen lassen LINCK schließen, daß im Rötmeer sich zunächst ein dolomitfreies kalkiges, ammonium- und magnesiumhaltiges, minerogenes Sediment bilden konnte. Bei späterer Druckerhöhung und Erwärmung waren für dieses alle Bedingungen gegeben, unter denen es sich, teils nach dem Schema von SPANGENBERG, teils nach dem von M. PULFRICH, in Dolomitgestein umwandeln konnte. (Zentralblat f. Min. u. Geol. 1921. 545—58. 15/9. [April.] Jena, Mineral. u. Geol. Inst.) SPANGENBERG.

Thomas L. Watson, *Petrographie eines Lamprophyrganges, der ein Pyritlager in Boyd Smith Mine, Louisa County, Virginia, durchbricht*. Beobachtung des einzigen dortigen Falles, daß das Erzlager durch einen jüngeren Eruptivgesteinsgang durchbrochen wird. Beschreibung des V. der makroskopischen und mkr. Gesteinszus. (Biotit, Augit, zersetzter Olivin; titanhaltiger Magnetit und Apatit; stark veränderte Grundmasse aus tonigem, chloritischem und serpentinischem Material). Analyse (S. D. GOOCH): SiO_2 37,40, Al_2O_3 18,60, Fe_2O_3 6,35, FeO 7,95, MgO 3,80, CaO 11,57, Na_2O 0,50, K_2O 2,53, H_2O — 1,89, $\text{H}_2\text{O} +$ 3,32, TiO_2 3,89, P_2O_5 2,04, MnO 0,23. D. 3,065. Vf. hält den Gang von nicht höherem als triassischem Alter. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 341—45. 19/8. [16/6.]) SPANGENBERG.

P. Brinkhaus, *Beitrag zur Hydrologie*. Vf. wendet sich gegen eine Anzahl von Fehlern in dem bekannten Werke von E. PRINZ, „Handbuch der Hydrologie“, (J. SPRINGER, Berlin 1919). (Wasser 17. 99—101. 15/9.) SPLITTGERBER.

J. T. Saunders, *Über Photosynthese und Wasserstoffionenkonzentration*. Vf. beobachtet die Zunahme der Wasserstoffionenkonz. in Teichwasser bei Anwesenheit von Spirogyra oder Elodea im Sonnenlicht. (Proc. Cambridge Philos. Soc. Vol. 19. 315—16. Febr. 1920. [10/11. 1919.]) BREHMER.

A. L. Day, *Calciumcarbonat*. Zusammenfassende Besprechung der Arbeiten von J. JOHNSTON, H. E. MERWIN und E. D. WILLIAMSON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 41. 473; C. 1916. II. 787), von J. JOHNSTON und E. D. WILLIAMSON (Journ. Geol. 24. 729; vergl. nachf. Ref.), von J. JOHNSTON und E. D. WILLIAMSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 975; C. 1916. II. 690), von R. B. SOSMAN, J. C. HOBSTETTER und H. E. MERWIN (Journ. Washington Acad. of Sciences 5. 563; C. 1916. I. 203) und von J. JOHNSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2001; C. 1916. I. 228). (Geophys. Lab. Ann. Rep. CARNEGIE Inst. Washington, Yearbook 14. 154—55; 15. 139—140.; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 59—60. 27/8. Ref. K. KRÜGER.) SPANGENBERG.

J. Johnston und E. D. Williamson, *Die Rolle von anorganischen Agenzien beim Absatz von Calciumcarbonat*. Die bei der Frage nach anorganischen Ursachen der CaCO_3 -Abscheidung aus Lagg. zu berücksichtigenden physikalisch-chemischen Verhältnisse werden auf Grund von Verss. der Vff. (vergl. A. L. DAY, vorstehend. Referat) besprochen. Löslichkeitsbest. von Kalkspat sind nur brauchbar, wenn Gehalt an freier CO_2 bestimmt und für Gleichgewicht gesorgt ist. Die Angaben über Gehalt an CaCO_3 im Meerwasser machen es wahrscheinlich, daß die wärmeren Teile desselben an CaCO_3 gesättigt sind. Die Menge der freien CO_2 kann durch Organismen beeinflusst (im Süßwasser durch lebende Pflanzen, im Seewasser durch faulende Organismen) und Ursache der CaCO_3 -Abscheidung werden. Wichtiger ist die Änderung der Menge freier CO_2 durch Veränderung ihres Partialdruckes und durch Temp.-Änderung. Verringerung des CO_2 -Gehaltes von 3,2 auf 3,0 Teile in 10000 Teilen der umgebenden Luft, bezw. eine Temp.-Erhöhung von 2° würden auf 1 cbm mit CaCO_3 gesättigtem W. 2 g CaCO_3 ausfallen lassen. Die

Zunahme der Löslichkeit des CaCO_3 mit zunehmender Meerestiefe ist auf die niedrigere Temp., nicht auf den vermehrten hydrostatischen Druck zurückzuführen. (Journ. of Geol. 24. 729—50. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 60—63. 27/8. Ref. Milch.) SPANGENBERG.

N. L. Bowen, *Das Problem der Anorthosite*. Nach Auffassung des Vfs. haben sich die Anorthosite niemals als solche im schmelzflüssigen Zustand befunden; sie lassen sich nur durch Krystallisationsdifferentiation aus einem wahrscheinlich gabbroiden Magma erklären. Der Umstand, daß basische Plagioklase in der D. nicht erheblich von der D. einer Gabbroschmelze abweichen, hält den ursprünglich basischeren Plagioklas schwebend lange Zeit der Einw. des Restmagmas ausgesetzt, wodurch der ursprünglich ausgeschiedene Bytownit in Labradorit übergehen kann. Gleichzeitig sich ausscheidende Pyroxene sinken zu Boden, das Magma wird leichter, die Plagioklase sinken ebenfalls nieder, und es verbleibt ein Restmagma von syenitischer oder sogar granitischer Zus. Bei ungestörter Entw. würde sich ergeben: zu oberst Syenit-Granit, dann Anorthosit, darunter Pyroxenit, bisweilen als tiefes Glied Peridotit. — Die Richtigkeit dieser Vorstellung wird durch Diskussion des Krystallisationsdiagrammes des Systems Diopsid-Aurorthit-Albit und durch die Beobachtungen an den Anorthositmassen der Adirondacks und des Moringebietes gestützt. Da es nach der Theorie des Vfs. kein Magma von der Zus. der Anorthosite geben kann, können derartig zusammengesetzte Massen z. B. nicht als schmale Gänge oder als Ergußgesteine auftreten. — Parallele Betrachtungen ergeben sich für reine Olivin- und Pyroxengesteine. (Journ. of Geol. 25. 209—43; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 51—56. 27/8. Ref. MILCH.) SPA.

D. Organische Chemie.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur: Der Einfluß der Art und Stellung der Halogene in organischen Halogenverbindungen auf die Entfernung des Halogens durch katalytische Hydrogenisation*. Bei der Halogenbest. in organischen Halogenverbb. durch katalytische Hydrierung mit Ni und H_2 fällt auf, daß Cl schwerer entfernt wird, wie Br, u. dieses schwerer wie J (KELBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 305; C. 1917. I. 689). Daher erfolgte außer den Unterss. aliphatischer Halogenverbb. auch die aromatischer, bei der Red. mit Ni, wie früher. Diese hat ergeben, daß die Schnelligkeit der Entfernung des Halogens durch Katalyse mit dem At.-Gew. des Halogens wächst, und Halogen in aromatischen Verbb. meist leichter eliminiert wird, wie in aliphatischen; mit Zunahme der At.-Gew. der Halogene nimmt der Unterschied zwischen den aromatischen und aliphatischen Halogenverbb. ab. Bei aromatischen Verbb., die neben Halogen noch einen anderen Substituenten enthalten, wird das in 1,2 Stellung befindliche Halogen am schwersten, das in 1,4-Stellung am leichtesten durch H ersetzt. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt. Die Verss. erstreckten sich auf: Chlor-, Brom-, Jodessigsäure, bei letzterer fällt die rapide Aufnahme von H_2 auf. Phenylchloroessigsäure, Phenylbromoessigsäure, α -Brompropionsäure. Ersatz eines H-Atoms durch die Methyl- und Phenylgruppe beschleunigt die Katalyse bedeutend. o-, m-, p-Chlor-, Brom- und Jodbenzoesäuren. Bei den Jodbenzoesäuren sind die Unterschiede am geringsten. o-, m-, p-Chlorphenol und einige Methylchlorphenole. Die Methylchlor-4-phenole wurden rascher wie die Methylchlor-6-phenole reduziert, die Chlorphenole erheblich rascher im Vergleich zu den Methylchlorphenolen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2255—60. 15/10. [27/7.] Heilbronn, Lab. von KRAEMER & FLAMME.) BENARY.

Dorothy Muriel Palmer und William George Palmer, *Einige Versuche über die katalytische Reduktion von Äthylen zu Äthan*. Es wird der zeitliche Verlauf der Red. von C_2H_4 durch H_2 unter dem Einfluß eines Ni-Katalysators für ver-

schiedene Mischungsverhältnisse der Komponenten und bei Temp. von 75–120° untersucht. Die Rk. fand in einem elektrisch geheizten Glasrohr statt, der Ni-Katalysator war auf einer Tonkugel niedergeschlagen, die durch Hin- und Herrollen für Durchmischung der Gasmasse sorgte. Das Verhältnis der reaktiven Gase und der Gesamtdruck wurden während der Rk. konstant gehalten, indem nach Maßgabe der C_2H_6 -B. ein Gemisch gleicher Volumina C_2H_4 und H_2 zugeführt wurde. Das Volumen dieser Mischung, das pro Min. zugeführt werden muß, um den Druck konstant zu halten, gilt als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für eine gegebene Temp. beginnt die Rk. mit einer wenige Sek. bis 3 Stdn. dauernden Induktionsperiode, in der die Geschwindigkeit sehr gering ist. Dann folgt ein sehr steiler Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem scharfen Maximum und schließlich ein in manchen Fällen ebenso scharfer Abfall, der sich bald stark verlangsamt. Da die Induktionsperiode nicht dem H_2 -Partialdruck proportional ist, kann sie nicht auf einen O_2 -Gehalt des H_2 zurückgeführt werden. Vf. nimmt zu ihrer Erklärung eine anfängliche Bedeckung des Ni-Katalysators mit H_2 durch selektive Adsorption an. Die durch geringe C_2H_6 B. frei werdende Energie aktiviert einzelne C_2H_4 -Moleküle und macht sie so geeignet, ebenfalls an Ni adsorbiert zu werden. Dadurch beschleunigt sich die Rk. Nun bedeckt sich die Ni-Oberfläche unter Abstoßung des H_2 vollständig mit aktiviertem C_2H_4 , und die Hydrierung wird so auf ein Maß herabgedrückt, das sich nur durch die fortschreitende Verdünnung der Reaktionsmasse mit C_2H_6 weiter verlangsamt. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung nimmt die Induktionsperiode mit zunehmendem C_2H_4 -Gehalt der Mischung stark ab, während die auf das Maximum folgenden Reaktionsgeschwindigkeiten nur wenig von der Temp. abhängen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 402–12. 2/8. [14/4] Cambridge.) WOHL.

Stanley S. Cook, *Berechnung der Temperatur bei der Kompression von Acetylen und Sauerstoff*. PARSONS (Nature 104. 710) beschreibt einen Vers., bei dem ein Gemisch aus Acetylen und Sauerstoff dadurch stark komprimiert und zur Explosion gebracht wird, daß ein Geschoß aus einem Gewehrlauf in einem zylindrischen, mit dem Gasgemisch gefüllten Hohlraum geschossen wird. Die dabei auftretende Kompression betrug etwa $\frac{1}{288}$ des Anfangsvolumens, der erzeugte Druck etwa 16000 kg/qcm. Vf. berechnet die dabei entstehende Temp. zu 15250 bis 17700°, je nach der Annahme über den Grad der Vollständigkeit der chemischen Umsetzung. (Nature 104. 711; Physik. Ber. 2. 656. Ref. HOFFMANN.) PFLÜCKE.

W. A. Taylor und S. F. Acree, *Über die Reaktionen der Ionen und der Moleküle von Säuren, Basen und Salzen*. Es wurden Unters. über die Umsetzungsgeschwindigkeiten zwischen Natriumäthylat und Methyljodid in absol. A. bei 0° gemacht. Die Ergebnisse unterstützen die Theorie, daß sowohl nichtionisierte Salze, Säuren und Basen, als auch deren Ionen beschleunigend auf eine chemische Rk. einwirken können. Für K_1 wurde 0,004960 u. für $K_a = 0,002940$ gefunden. Die Daten von HECHT, CONRAD u. BRÜCKNER (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 5. 289 [1890]) für die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Alkylhaloide mit Äthylaten wurden vom Standpunkte der neuen Theorie betrachtet und mit befriedigendem

Ergebnis auf die ACREEsche Gleichung bezogen: $a = \frac{(K_1 - K_m)(a' - a)}{\log(V'/V)}$. (Journ. Physical Chem. 20. 353–95. Mai 1916. JOHNS HOPKINS Univ.) BREHMER.

H. v. Euler und O. Svanberg, *Carbonsäureester als amphotere Elektrolyte*. Mittels der elektrolytischen Meßmethode wurde festgestellt, daß die Säuredissoziationskonstante des Äthylacetats kleiner ist, als 10^{-15} , wahrscheinlich 10^{-16} . Die OH^- -Konz. ist bedeutend kleiner, etwa 10^{-20} . Definiert man das Stabilitätsmaximum als den isoelektrischen Punkt, so ergibt sich, daß der Ester als Säure etwa 10000 mal stärker ist, als bzgl. seiner basischen Dissoziation. Man kann also die

Tatsache, daß Carbonsäureester von starken Basen soviel schneller gespalten werden, als von entsprechend konz. starken Säuren, darauf zurückführen, daß die Salze, welche Ester mit starken Basen bilden, weniger weitgehend hydrolysiert sind, als unter entsprechenden Umständen mit gleich starken Säuren, daß also im ersteren Fall die Konz. der die Rk. vermittelnden Esterionen entsprechend größer ist. Eine ähnliche Überlegung läßt sich auch auf andere durch Säuren u. Basen spaltbaren Stoffe — z. B. Säureamide — übertragen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 139—46. 15/6. [22/4.] Stockholm, biochem. Lab. der Hochschule.) GUGGENHEIM.

Albert Gascard, *Untersuchungen über die höheren Glieder der gesättigten Fettreihe*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1920. III. 126. 420.) Nachzutragen ist folgendes. Die nachstehenden KW-stoffe wurden aus den Jodiden in A. mit Na-Amalgam oder in sd. Xylol mit Na oder K bereitet. *Octadecan*, $C_{18}H_{38}$. Aus Octadecyljodid. F. 28°. — *Hexacosan*, $C_{26}H_{54}$. Aus Octyljodid und Octadecyljodid mit Na. Blättchen, F. 56,5°. L. in k. Bzl. u. h. A. — *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, F. 59,5°. — *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$. Man verwandelt Pentadecylalkohol, erhalten durch Einw. von Jod auf Silberpalmitat und Verseifung des entstandenen Pentadecylpalmitats, in das Jodid und behandelt mit Na. Schuppen aus Bzl., F. 65,6—66°. Wl. in k., ll. in h. Bzl., wl. in h. A. — *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$. Aus Myricyljodid und Na Amalgam in A.-Bzl., F. 69° (MAQUENNEScher Block). — *Dotriacontan*, $C_{32}H_{66}$. Aus Lacceryljodid u. Na-Amalgam. Rautenförmige Blättchen, F. 70,5°. Fast unl. in sd. A., wl. in k., ll. in h. Bzl. — *Tetracontan*, $C_{34}H_{70}$. Aus Silberstearat wie oben. Blättchen, F. 73,2°. — *Hexatriacontan*, $C_{36}H_{74}$. Aus Octadecyljodid. Blättchen aus Bzl., F. 76°. Swl. in A., ll. in h., wl. in k. Bzl. — *Tetrapentacontan*, *Diceryl*, $C_{34}H_{110}$. Aus Ceryljodid. F. 95°. — *Hexacontan*, $C_{40}H_{122}$. Der unter dieser Bezeichnung beschriebene KW-stoff von HELL und HÄGELE (Ber. Dtsch Chem. Ges. 22. 502) dürfte $C_{63}H_{126}$ sein. — *Doehexacontan*, *Dimyrcyl*, $C_{63}H_{126}$. Aus Myricyljodid. F. 100,5°. Unl. in A., l. in h. Bzl. — *Tetrahexacontan*, *Dilacceryl*, $C_{64}H_{130}$. Blättchen, F. 102°. Unl. in A. u. Ä., l. in h. Chlf. u. h. Bzl. — *Alkohole*. *Pentadecylalkohol*, $C_{15}H_{32}O$. Blättchen, F. 44°. — *Cetylalkohol*, $C_{16}H_{34}O$. Blättchen, F. 49°. — *Heptadecylalkohol*, $C_{17}H_{36}O$. Aus dem nach SIMONINI dargestellten Stearinsäureester (Blättchen, F. 64,7°). Schuppen, F. 54°. L. in k. Ä. und abs. A., unl. in k., l. in b. A. von 65 Vol.-%. — *Octadecylalkohol*, $C_{18}H_{38}O$. Aus Stearinsäure nach BOUVEAULT und BLANC. Blättchen aus Ä., F. 58,5°. — *Laccerol*, $C_{21}H_{46}O$, F. 89° (MAQUENNEScher Block). — *Säuren*. *Palmitinsäure*, E. 61,8°. — *Stearinsäure*, E. 69,6°. — *Melissinsäure*, $C_{31}H_{62}O_2$. Durch Oxydation von Myricylalkohol mit Kali bei 240—250° oder mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure. Rhomben aus Bzl., F. 90°. Wl. in Ä. u. h. A., ll. in h., wl. in k. Bzl. — *Jodide*. *Pentadecyljodid*, $C_{15}H_{31}J$. Krystalle aus 70%ig. A., E. 23,5°. — *Hexadecyljodid*, $C_{16}H_{33}J$. Krystalle aus 70%ig. A., F. 23°. — *Heptadecyljodid*, $C_{17}H_{35}J$, F. 33,5°. — *Octadecyljodid*, $C_{18}H_{37}J$. Krystalle aus 96%ig. A., F. 33,5°. — *Ceryljodid*, $C_{27}H_{55}J$. Krystalle aus Ä., F. 59°. — *Myricyljodid*, $C_{31}H_{63}J$. Krystalle aus Ä., F. 69°. — *Lacceryljodid*, $C_{32}H_{65}J$. Krystalle aus Bzl. und Ä., F. 71°. — *Ester*. *Pentadecylpalmitat*, $C_{16}H_{31}O_2$. $C_{15}H_{31}$. Krystalle aus A., F. 55,5°. — *Heptadecylstearat*, $C_{18}H_{35}O_2$. $C_{17}H_{35}$. Krystalle aus A., F. 64,7°. — *Cerylstearat*, $C_{18}H_{35}O_2$. $C_{27}H_{55}$. Rautenförmige Blättchen, F. 73°. Wl. in h. A., leichter in Aceton, ll. in h. Bzl. — *Myricylstearat*, $C_{18}H_{35}O_2$. $C_{31}H_{63}$. Rautenförmige Blättchen aus Bzl., F. 76°. — *Cerylcerotat*, $C_{17}H_{35}O_2$. $C_{27}H_{55}$. Aus den Komponenten oder einfacher aus chinesischem Wachs. F. 84°. — *Myrcylmelissat*, $C_{31}H_{61}O_2$. $C_{31}H_{63}$. Aus den Komponenten durch HCl-Gas. Krystalle, F. 90,5°. Swl. in h. A. u. h. Eg., ll. in h., swl. in k. Bzl. — *Laccersäureäthylester*, $C_{32}H_{65}O_2$. C_2H_5 . Rautenförmige Blättchen, F. 76°. — *Myrcylester*, $C_{32}H_{65}O_2$. $C_{31}H_{63}$, F. 92,5°. — *Laccerylester*, $C_{32}H_{65}O_2$. $C_{31}H_{63}$, F. 94° (unkorr.), 95° (MAQUENNEScher Block), E. 95°. — *Äther*. *Lacceryläther*, $C_{32}H_{65}O$. $C_{31}H_{63}$. Aus der Na-Verb. des Laccerols und

Lacceryljodid, F. ca. 92°. — *Lacceryläthyläther*, $C_{33}H_{66} \cdot O \cdot C_2H_5$. Aus Lacceryljodid und Na-Äthylat. Ll. in k. Bzl., daraus durch A. fällbar, F. ca. 72°. — Nitrile. *Laccersäurenitril*, *Myricylcyanid*, $C_{31}H_{63} \cdot CN$. Rautenförmige Blättchen, F. 75°. — *Laccerylcyanid*, $C_{33}H_{65} \cdot CN$. Rautenförmige Blättchen, F. 77,5—78°. (Ann. de Chimie [9] 15. 332—89. Mai-Juni 1921. [6/11. 1920].)

RICHTER.

D. Holde und Ida Tacke, *Über die Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1898; C. 1920. III. 913.) Vff. ist es gelungen, bei dem Verf. von ALBITZKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 103; C. 99. I. 1070) durch weitere Verbesserung der Arbeitsbedingungen die Ausbeuten bei der *Anhydrierung höherer aliphatischer Fettsäuren aus Leinöl* mit der Hälfte des Essigsäureanhydrids auf 94% der Theorie zu bringen. Nach der Anhydrierung im Einschlußrohr wurde der Überschuß an Essigsäure und die gebildete Essigsäure im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, der Rest im Hochvakuum der VOLLMERSchen Quecksilberpumpe bei 1—2 mm Druck abdestilliert. Die unanhydriert gebliebenen Fettsäuren wurden in Lsg. in PAe. mit Sodaleg. und nachher unter Zusatz von A. ausgeschüttelt. — Die Annahme, daß die Anhydride infolge Loslösung der nicht trocknenden Bestandteile aus dem Molekülverband mit den trocknenden Säuren in dünner Schicht ohne Zusatz von Katalysatoren langsamer trocknen würden als die neutralen Glyceride, wurde bei mehrwöchiger Beobachtung bestätigt. In einem Falle schien eine Umkehrung im *Trockenvermögen* einzutreten. Die *Leinölanhydride* zeigten stärkere Gewichtszunahme als die natürlichen Glyceride, und es ließ sich eine Zers. in die freien Säuren unter B. von *Oxysäuren* nachweisen. — Aus reiner Ölsäure wurde *Ölsäureanhydrid*, F. + 22,2°, analysenrein dargestellt. — An dem Prod. konnten Vff. die hälftige Umsetzung in *Äthylester der Fettsäuren* und Na-Salz beim Titrieren mit alkoh. NaOH scharf bestätigen. Der Äthylester wurde nach Analyse, D., Löslichkeit in A. und Geruch identifiziert; ebenso wurde die als Alkalisalz abgespaltene Fettsäuremenge der Umsetzung entsprechend gefunden. — Bei der *Best. der Jodaufnahme* ergab die Methode von HANUS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 4. 913; C. 1901. II. 1217) nahezu die theoretischen Werte wie die von WALLER. Die Unterss. von BOHRISCH und KÜRSCHNER (Apoth.-Ztg. 33. 247; C. 1918. II. 222) über die Best. der Jodzahl werden in den meisten Punkten bestätigt. Die *Leitfähigkeit* des reinen Anhydrids in wasserfreiem Aceton war merklich größer als die der Ölsäure. Eg. war zur Best. nicht geeignet. Auch bei der *Mol.-Gew.-Best.* in Eg. ergaben sich im Gegensatz zur Best. in Bzl. wechselnde und zu niedrige Zahlen. Die Unterss. (gemeinsam mit NODDACK) ergaben, daß entsprechend dem Massenwirkungsgesetz durch Ölsäureanhydrid eine Anhydrierung des Eg. eintrat, welche auch ebullioskopisch verfolgt wurde. Die Berechnung der Wärmetönung mit Hilfe der 2 Gleichgewichtskonstanten und der Reaktionsisochore erwies die Rk. bei der Herst. des Ölsäureanhydrids als eine exotherme. — Eine Wiederholung der *Vakuumdest.* von *Rübölanhydrid* (vgl. HOLDE und SMELKUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1889; C. 1920. III. 913) ergab, daß sich die Anhydride analog den Glyceriden verhalten, und daß sich die Dest.-Zahl des Rübölanhydrids der Regel von KRONSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 722; C. 1916. I. 1045) einfügt. — In gesundheitlicher Beziehung hat der wiederholte und längere Genuß der Anhydride nicht zu Beanstandungen Anlaß gegeben; der *Verwendung als Genußfett* steht allerdings die leichte Zersetzlichkeit durch W. und beim Liegen an der Luft entgegen. (Chem.-Ztg. 45. 949—50. 1/10. 954—56. 4/10. [11/7*])

JUNG.

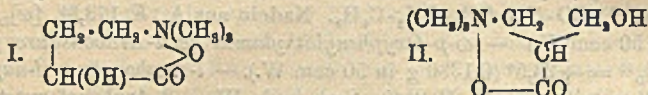
W. E. van Wijk, *Über einige Amide der Säuren der Zuckergruppe. Beitrag zur Kenntnis der Beziehung zwischen Konstitution und Drehungsvermögen*. Wie VAN MARLE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 549; C. 1921. III. 523) fand auch Vf. die Regel von HUDSON, daß die Stellung der OH-Gruppe am α -C-Atom bestimmend

für den Drehungssinn der Phenylhydrazide ist, bestätigt; die Regel gilt auch für die Amide, Methylamide, Anilide, Toluidide, Benzylamide und Phenyläthylamide dieser Säuren. Auch die Regel von TSCHUGAJEW, wonach der Einfluß eines inaktiven Substituenten auf die Rotation mit seiner Entfernung von dem α . Komplex abnimmt, wurde zutreffend gefunden. Phenyl beeinflusst die Drehung stärker als Methyl. Eine vom α . Komplex durch CH_2 getrennte Phenylgruppe wirkt wie *o*-Tolyl. Bei den Toluididen beeinflusst die *o*-Verb. den Drehwert am geringsten, die *p*-Verb. am stärksten. Die Amide wurden durch Erhitzen der Lactone mit den entsprechenden Aminen dargestellt. — *l*-Arabonsäuremethylamid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, F. 170° (Zers.), kaum l. in k. A. $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +51,1^\circ$ (0,2207 g in 50 ccm W.). — *l*-Arabonsäurebenzylamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle, F. 167° , wl. in h. A. $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = +45,8^\circ$ (0,2276 g in 100 ccm W.). — ω -Phenyläthylamid der *l*-Arabonsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus A., F. $173,5^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +24^\circ$ (0,1638 g in 50 ccm W.). — ω -*p*-Oxyphenyläthylamid der *l*-Arabonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$, F. 164° . $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +23,5^\circ$ (0,1330 g in 50 ccm W.). — *l*-Arabonsäure- β -naphthylamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 214° . Swl. in k. W. — *l*-Arabonsäuretetramethylen-diamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Sternchen, F. 194° . $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +36,3^\circ$ (0,1836 g in 50 ccm W.). — *l*-Arabonylaminoessigsäuremethylester, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Weiße Masse, F. 104° . $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +44,8^\circ$ (0,0651 g in 25 ccm W.). — Äthylester, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, F. 124° . $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = +43,3^\circ$ (0,1927 g in 50 ccm W.). — *d*-Galaktonsäuremethylamid, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Amorphes Pulver, F. 153° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = +34,5^\circ$ (0,3800 g in 50 ccm W.). — *d*-Galaktonsäurebenzylamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystallwarzen aus A. F. 187° . $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +55,2^\circ$ (0,1889 g in 100 ccm W.). — *d*-Galaktonsäure- ω -phenyläthylamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Blättchen aus A., F. 198° . $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +21,9^\circ$ (0,2662 g in 50 ccm W.). Swl. in W. — *d*-Galaktonsäure- α -naphthylamid konnte nicht erhalten werden. — β -Naphthylamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle, F. 214° . — *d*-Mannonsäureamid. Krystalle aus W. + A., F. 176° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -17,2^\circ$ (0,2548 g in 50 ccm W.). — *d*-Mannonsäuremethylamid, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Nadeln, F. 165 – 166° . L. in h., unl. in k. A. $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -18,1^\circ$ (0,2074 g in 50 ccm W.). — *d*-Mannonsäureanilid, F. 176° . $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -16,9^\circ$ (0,2224 g in 50 ccm W.). — *d*-Mannonsäure-*o*-toluidid konnte nicht erhalten werden. — *d*-Mannonsäure-*m*-toluidid, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, F. 142° . Wird durch W. rasch verseift. — *d*-Mannonsäure-*p*-toluidid, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 179° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = -18,1^\circ$ (0,1731 g in 50 ccm W.). — *d*-Mannonsäurebenzylamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 164° . $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -9,1^\circ$ (0,2736 g in 50 ccm W.). — *d*-Mannonsäure- ω -phenyläthylamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 166° . $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = -7,5^\circ$ (0,1392 g in 50 ccm W.). — *d*-Gluconsäure- α -naphthylamid (?), F. 177 – 178° . — *d*-Gluconsäuremethylamid, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Krystallisiert schwer, F. 127° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +33,8^\circ$ (0,2222 g in 50 ccm W.). — *d*-Gluconsäuremethylanilid konnte nicht erhalten werden. — *d*-Gluconsäure-*m*-toluidid, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 158° . $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +48,7^\circ$ (0,2352 g in 50 ccm W.). — *d*-Gluconsäurebenzylamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 163° . $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +16,1^\circ$ (0,3102 g in 50 ccm W.). — *d*-Gluconsäure- ω -phenyläthylamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 151° . Swl. in k. A. $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +11,1^\circ$ (0,1870 g in 50 ccm W.). — *d*-Gluconsäure- α -naphthylamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, F. 178° . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +37,9^\circ$ (0,1484 g in 25 ccm W.). — *d*-Gluconsäure- β -naphthylamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle aus A., F. 190° . Swl. in h. A. und k. W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 221–46. 15/3. [3/1.] Leyden, Univ.)

RICHTER.

R. Engeland, Zur Kenntnis des Carnitins. Das von E. FISCHER u. GÖDDERTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3279; C. 1911. I. 205; vgl. auch E. BERLIN, Ztschr. f. Biologie 57. 33; C. 1911. II. 1679) als Carnitin (ENGELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2457; C. 1910. II. 1610) angesprochene Oxybutyrobetain I. ist in Wahrheit nicht mit diesem identisch. Carnitin verliert beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf ca. 130°

1 Mol. W. unter B. einer vorläufig als *Apocarnitin* bezeichneten ungesättigten Verb.; ihre B. erfolgt auch beim Erhitzen des Carnitins mit konz. HJ und rotem P auf 150—160° oder schon beim Kochen damit im offenen Gefäß. Sie ist zweifellos identisch mit der von KRIMBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 514; C. 1908. I. 142) erhaltenen, irrtümlich für γ -Butyrobetain gehaltenen Verb. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 bei 90—100° spaltet Carnitin nur halb soviel W. ab unter B. einer als Äther des Carnitins aufgefaßten Verb. Das Chloraurat des Carnitins ist verschieden von dem aus dem Präparat von FISCHER u. GÖDDERTZ. Letzteres wird von konz. H_2SO_4 nicht verändert. Von HJ und P wird es zu γ -Butyrobetain reduziert, identifiziert über das Chloraurat. Wahrscheinlich ist Carnitin eine β -Oxyverb. II.; bei der Oxydation müßte sie eine (Trimethylaminomethyl)malonsäure liefern, die unter CO_2 -Abspaltung Homobetain liefern könnte. Die katalytische Hydrierung des Apo-



carnitins verläuft nicht glatt; einmal wurde ein als Butyrobetain angesprochenes Prod., wahrscheinlich die γ -Verb., keinesfalls α -i- oder α -n-Butyrobetain erhalten. — *Apocarnitinchloraurat*, $C_7H_{14}NO_3$, $AuCl_4$, beim Versetzen der Reaktionslsg. mit Eis und Entfernen der H_2SO_4 mit $BaCO_3$, hellgelbe, glänzende Blättchen, aus h. verd. HCl. F. 190—195° u. Blasenwerfen, Sintern bei ca. 180°. — *Carnitinäther*. Chloraurat, $C_{14}H_{20}N_2O_5 \cdot 2AuCl_4$, F. unscharf 175—182°. — *Apocarnitinchlorid*, an der Luft zerfließliche Nadeln, in absol. A. nicht allzu ll. Lsg. inaktiv, addiert kein Br; entfärbt $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lsg. sofort, bei 3—4° zögernd; beim Schütteln in W. mit H_2 und Pd-Schwarz erfolgte zunächst rasche, dann viel langsamere Absorption; intensiver Buttersäuregeruch; Abspaltung von Trimethylamin; aus der Lsg. isoliertes Chloraurat, wahrscheinlich identisch mit dem des γ -Butyrobetains. — Bei Darst. von I nach FISCHER und GÖDDERTZ ist die Abscheidung der Oxyaminosäure nicht nötig; es genügt nach Spaltung der Phthaliminoxybuttersäure die von Phthalsäure befreite Lsg. einzudampfen, den Rückstand mit methylalkoh. Kali aufzunehmen u. mit CH_3J zu methylieren. Chlorid gibt entgegen dem Carnitinchlorid ein wl. $HgCl_2$ -Doppelsalz. — *Chloraurat*, hellgelb gefärbte Blättchen, erweicht bei 160—161°, schm. bei 166—171° zusammen, zers. sich bei 205° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. — Carnitinaurat dagegen rötlichgelbe Prismen, erweicht bei ca. 145°, F. 150—151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 220S. 15/10. [25/7.])

BENARY.

Fritz Wrede, *Synthese von schwefel- und selenhaltigen Disacchariden durch Verkettung von zwei Glucoseresten in der C_6 -Stellung.* — Über einige neue Derivate der 6-Bromglucose. Acetodibromglucose (I) spaltet nach der Überführung in das Acetat des Methylglucosid-6-bromhydrins (II) beim Erhitzen mit alkohol. K_2S -Lsg. bei 130° KBr und einen Teil der Acetylgruppen ab. Nach der Reacetylierung des Reaktionsprod. konnte das krystallisierende Acetat des Disaccharids (III) isoliert werden. Mit alkohol. NH_3 wird das freie Disaccharid (IV) erhalten, welches mit verd. Säuren unter Loslag. des glucosidisch gebundenen CH_2OH in den Zucker (V.) übergeführt wurde, der sich in ein krystallisiertes Octaacetat (VI) verwandeln ließ. In analoger Weise reagiert 6-Bromacetoglucosemethylglykosid mit K_2Se und $KHSe$. In den Se haltigen Disacchariden ist das Se sehr fest gebunden. Hefe oder Emulsion wirken auf die 3 neuen Glykoside nicht ein. Bei der Verwendung von $KSeH$ wurde das Diselenid eines Disaccharids gebildet, das auch bei Verwendung von K_2Se_2 erhalten wurde. Das Diselenodisaccharid und sein Dimethylglucosid geben mit einer ammoniakalischen $AgNO_3$ -Lsg. Ag-Salze von der Zus. $C_6H_{11}OSeAg$ und $C_7H_{11}O_2SeAg$. Die Monosulfide und -selenide bilden keine derartigen Salze.

Wss. KMnO_4 wird sofort entfärbt. FEHLINGSche Lsg. wird erst nach dem Kochen mit Säure reduziert. Geschmack süß. — *Bis-(glucosyl-6)-sulfid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}$ (V.) B. aus IV durch 3-stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge 5%ig. H_2SO_4 . Weißes Pulver aus A. + Ä. Sintert bei 135° , ist bei ca. 150° fl. $[\alpha]_D^{20} = +80,9^\circ$ (0,1095 g in 6,11 ccm W.). Keine Mutarotation. Sl. in h. W. und h. A. Alkoh. KOH gibt ein K-Salz. KMnO_4 wird sofort entfärbt, ebenso alkal. Indigocarminlösung. PbO bildet leichter PbS als das Glucosid. FEHLINGSche Lsg. wird in der Hitze reduziert. Mit Phenylhydrazin erfolgt Gelbfärbung und Abscheidung eines amorphen gelbbraunen Nd. Mit Br entsteht in wss. Lsg. bei 35° eine Säure, welche nach dem Verjagen des überschüssigen Br mit PbCO_3 in das Pb-Salz übergeführt wird, das nach der Zerlegung mit H_2S und Kochen mit CaCO_3 ein Ca-Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{19}\text{SCa}_2$ liefert. Aus W. weiße derbe Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen. Ein Ca findet sich an den Carboxylen, ein weiteres an 2 OH-Gruppen. — *Octaacetyl-bis-(glucosyl-6)-sulfid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{18}\text{S}$ (VI.). Bei Acetylieren von V mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0° . Das durch W. ausgefällte Acetylierungsprod. kristallisiert aus Ä. und PAe. in Drusen, F. 163° unscharf. $[\alpha]_D^{18} = +56,2^\circ$ (13,10 mg in 0,3696 g Essigester). — *Hexaacetat des Dimethylglucosids des Bis-(glucosyl-6)-selenids*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{18}\text{Se}$. Lange, weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. $179-180^\circ$. Als Nebenprod. entsteht etwas Diselenid. $[\alpha]_D^{19} = -3,1^\circ$ (0,1917 g in 4,47 g Essigester). Etwas schwerer l. als das Sulfid. Mit alkoh. KOH entsteht ein K-Salz. KMnO_4 in Aceton wird nur allmählich entfärbt. Mit alkoh. Lsg. von AgNO_3 + NH_3 bildet sich kein Nd., 50%ig. HNO_3 scheidet kein Se ab. — *Dimethylglucosid des Bis-(glucosyl-6)-selenids*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{Se}$. Aus 90%ig. A. derbe Drusen vom F. 138° . $[\alpha]_D^{14} = +14,58^\circ$ (0,1000 g in 5,300 ccm W.). Geschmack angenehm süß. — *Bis-(glucosyl-6)-selenid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{Se}$. Gelblich weißes, hygroskopisches Pulver. von süßem Geschmack, sintert bei ca. 160° und zers. sich bei 200° . $[\alpha]_D^{14} = +70,3^\circ$ (0,0748 g in 5,086 ccm W.) Keine Mutarotation. Mit 50%ig. HNO_3 erfolgt keine Abscheidung von Se. — *Octaacetyl-bis-(glucosyl-6)-selenid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{Se}$. Aus Ä. und PAe. in wenig ausgebildeten Drusen, F. unscharf $150-155^\circ$. $[\alpha]_D$ in Essigester ca. $+40^\circ$. In den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin ll. — *Hexaacetat des Dimethylglucosids des Bis-(glucosyl-6)-diselenids*, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{Se}_2$. Gerade, gelblich gefärbte Krystalle aus Methylalkohol, F. 148° . $[\alpha]_D^{18} = +49,40^\circ$ (0,1000 g in 4,895 g Essigester). Unl. in W., wl. in k. A. in Ä., ll. in h. A., Chlf. und Essigester. — *Dimethylglucosid des Bis-(glucosyl-6)-diselenids*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{Se}_2$. Aus A. Drusen von geraden Nadeln, F. $96-97^\circ$ nach vorherigem Sintern. $[\alpha]_D^{14} = +75,65^\circ$ (0,1000 g in 5,010 ccm W.). Ll. in W. und w. A., sonst wl., Geschmack süß. Mit h. alkal. PbO Schwarzfärbung. Mit alkoh. Lsg. von AgNO_3 + NH_3 erfolgt Abscheidung eines gelben Ag-Salzes $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{SeAg}$, l. in W. Offenbar sind auch die OH-Gruppen des Glucosids an der Bindung des Ag beteiligt, da das Hexaacetat nicht mit ammoniakalischem AgNO_3 reagiert. — *Bis-(glucosyl-6)-diselenid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{Se}_2$. Gelblich weißes, hygroskopisches Pulver von süßem Geschmack, zers. sich bei 125° unter Schwarzfärbung. Mit alkal. PbO und FEHLINGScher Lsg. erfolgt Dunkelfärbung. $[\alpha]_D^{14} = +139,3^\circ$ (0,0910 g in 5 ccm W.). Keine Mutarotation. Liefert wie das Methylglucosid ein Ag-Salz von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SeAg}$. — *Octaacetyl-bis-(glucosyl-6)-diselenid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{Se}_2$. Krystalle aus Ä. + PAe., F. nach vorherigem Sintern $175-179^\circ$. In organischen Lösungsmitteln außer Ligroin ll. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 284-304. 30/7. [27/5.] Tübingen, Physiol.-Chem. Inst. der Univ. Greifswald, Physiol. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

Fritz König, *Über Ligninsulfosäure und Lignin*. Nach einer Literaturübersicht u. Angaben über Gewinnung des Ausgangsmaterials wird Löslichkeit, Farbe, Leitfähigkeit und Dissoziation, Zersetzungsspannung u. Mol.-Gew. der Ligninsulfosäure besprochen. Es folgen Angaben über Analyse, Verh. gegen Reduktions- und

Oxydationsmittel, bei der Elektrooxydation, der Ozonisierung, beim Erhitzen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, der Dest. mit überschüssigem W.-Dampf und bei der trockenen Dest. Beim Lignin werden Verss. der trockenen Dest., der Oxydation mit HNO_3 u. mit O_3 beschrieben. (Cellulosechemie 2. 93—101. 23/9. 105—13. 14/10. Beilage zum Papierfabr. 19. Göttingen.) SÜVERN.

Emil Heuser und Arne Winsvold, *Über die Bildung von Oxalsäure aus Lignin*. Die frühere Angabe, daß die Alkalischemelze des Lignins keine Oxalsäure entstehen läßt (Cellulosechemie 2. 13; C. 1921. II. 735), wird dahin berichtigt, daß bei dieser Behandlung 20% Oxalsäure gebildet werden. (Cellulosechemie 2. 113. 14/10. Beiblatt zum Papierfabr. 19. Darmstadt, Inst. f. Cellulosechemie der Techn. Hochschule.) SÜVERN.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromirhodanide. II und III*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 39—53 und 54—58. — C. 1920. I. 414.) GÜNTHER.

C. F. Jenkin und D. N. Shorthose, *Der Gesamtwärmeinhalt von flüssiger Kohlensäure*. In früheren Unterss. der Vf. über den Gesamtwärmeinhalt der CO_2 oberhalb des kritischen Punktes wurde die spezifische Wärme bei konstantem Volumen als konstant angesetzt, eine Annahme, die nunmehr nachgeprüft wird. Zur Messung des Wärmeinhalts zirkulierte die CO_2 mittels einer Pumpe gleichförmig und wurde in einem elektrischen Calorimeter innerhalb verschiedener Temp.-Bereiche erwärmt. Das Calorimeter enthält ein äußeres Stahlrohr, das den höchsten angewandten Druck aushalten können muß. Es enthält in seinem Inneren eine Bakelitöhre und wieder darin eine Röhre aus geschmolzenem Quarz. Im Zentrum des App. befindet sich ein System von 6 Nichromwiderständen, die auf ein kleines Quarzrohr als Halter aufgewickelt sind. Die eintretende CO_2 von ungefähr atmosphärischer Temp. geht zunächst in den Raum unmittelbar neben dem äußeren Stahlrohr, dann unter Richtungsumkehrung weiter durch die Bakelitöhre in das Innere der Quarzröhre, wo sie durch die Nichromdrähte erwärmt wird. Dadurch wird die Temp. des äußeren Stahlrohrs niedrig gehalten, und Fehler durch Ausstrahlung werden vermieden. Bei der thermoelektrischen Temp.-Messung ergab sich eine Fehlerquelle, die eliminiert wurde und deren Verschwinden durch eine doppelte Temp.-Messung kontrolliert wurde. Eine Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit der CO_2 setzt die Endtemp. herab durch Vermehrung der zu erhitzenen Gasmenge. Andererseits wird durch die dabei eintretende Druckerhöhung die Endtemp. heraufgesetzt. Das Zusammenwirken beider Effekte macht den Zustand labil, und es bedarf besonderer Vorsicht, um Temp.-Schwankungen zu vermeiden. Messungen des Gesamtwärmeinhalts wurden gemacht bei Drucken von 900, 1000, 1200, 1300, 1500, 1800 englischen Pfund per Quadratzoll bei Temp. zwischen 12 und 100°. Der Gesamtwärmeinhalt von CO_2 wird von 5 zu 5° für jeden der genannten Drucke tabelliert. Die Beobachtungen bei höheren Temp. waren nicht so genau, wie der Vf. erwartet hätte. Dies liegt an der Schwierigkeit die Temp. konstant zu halten. Man kann aus den Verss. Werte für C_p ableiten, die zwar noch nicht sehr genau sind, aber doch deutlich zeigen, daß C_p keineswegs von Druck und Temp. unabhängig ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 352 bis 361. 1/7. [18/4.]) BYK.

A. Fujita, *Über Pseudotetrahydroanemonsäure*. Die genannte Säure (vgl. ASAHINA und ATSUMI, Journ. Pharm. Soc. Japan 1919. Nr. 451) geht bei Erwärmen mit konz. HJ in eine auf gleichem Wege auch direkt aus Tetrahydroanemonin erhaltliche J-haltige Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{J}$ über, die durch verd. Alkalien, sogar durch W. in jene zurückverwandelt wird, durch Zn + Cl in eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ übergeht, aus welcher durch Red. nach WOLFF (LIEBIGS Ann. 139. 86) Sebacinsäure erhalten wurde. Tetrahydroanemonin liefert mit $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ einen Dimethylester,

physik. Ch. 97. 1; C. 1921. III. 1398.) Der Vf. macht zu den Ausführungen in einer Arbeit von H LEY (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 405; C. 1920 III. 310) über seine Veröffentlichungen eine Reihe von Bemerkungen. Von einem bathochromen Effekt in bezug auf ein ganzes Spektrum zu sprechen, hat keinen Sinn. Dies ist innerhalb weiterer Spektralbereiche wahrscheinlich zulässig, wenn die Molekel nur einen einzigen daselbst wirksamen Chromophor enthält, bei Chromophorsystemen jedoch kaum jemals. Demgemäß berichtigt der Vf. den von ihm aufgestellten Satz, daß direkte Substitution von Auxochromen an Chromophore stets eine Schwächung der Absorption bedingt. Ebensowenig ist auch im Gefolge der Salz- stets ein bathochromer Effekt beobachtet worden; er reicht auch nicht aus, um im Speziellen die optischen Eigenschaften konjugierter Salze zu erklären. Benutzt man ihn allein zur Erklärung der optischen Eigenschaften der Enolate, der Salze aus Polynitroverbb., Oximketenen usw., so bleibt die optische Analogie der verschiedensten konjugierten Salze, zu deren Erklärung A HANTZSCH seine Nebenvalenzformeln aufgestellt hat, völlig unverständlich. Die Einwände von LEY gegen diese Formeln, die der Vf. als durchaus befriedigende Bilder stets vertreten hat, werden im einzelnen besprochen und als un- rechtigt zurückgewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 15—21. 2/2. 1921. [17/10. 1920] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) BÖ.

C G. Mac Arthur. *Der Einfluß starker Salzlösungen auf die freiwillige Oxydation von Pyrogallussäure, Ferrosulfat und Fructose.* Es wird geprüft, ob die von MATHEWS (Journ. Biol. Chem. 6 312; C. 1909 II 1544) an Cystein gefundene Verminderung der Oxydationsgeschwindigkeit durch Zufügen eines Salzes zur Lsg. auf einer spezifischen Wrkg. des Salzes oder auf der Herabsetzung der Löslichkeit von O_2 beruht. Die Salze werden in $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH-Lsg. gel., die zu oxydierende Substanz hinzugefügt und die Lsg. in einer Flasche mit genügend großem Luftraum geschüttelt. Der O_2 -Verbrauch wird manometrisch gemessen und daraus die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation berechnet. Die Löslichkeit von O_2 in den Salzlsg. ist in Journ. Physical Chem. 20 495; C. 1921 III. 1223) bestimmt worden. Der Einfluß des $\frac{1}{10}$ n. NaOH auf die O_2 -Löslichkeit wurde vernachlässigt. In allen Fällen, bei Pyrogallussäure, Ferrosulfate und Fructose bewirkt eine Vergrößerung der Salzkonz. eine Verkleinerung der Oxydationsgeschwindigkeit. NaCl, KCl und KNO_3 wirken in etwa gleichem Maße geschwindigkeit-vermindernd, stärker wirkt in gleichem Sinne NaBr, am stärksten Na_2SO_4 und $MgCl_2$ bei Vergleich äquivalenter Lsg. In der gleichen Reihenfolge vermindern diese Salze auch die O_2 -Löslichkeit. Beide Vorgänge verlaufen also parallel, eine spezifische Salzwirkung ist nicht vorhanden. Nur die Oxydation der Fructose wird durch Salzkonz. bis herauf zu 1 Mol. l aus unbekanntem Grunde nicht oder kaum vermindert, durch höhere Konz. aber normal beeinflußt. Bei Fructose nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation langsam zu, während sie bei den beiden anderen Stoffen konstant bleibt. (Journ. Physical Chem. 20. 545—53. Okt. 1916. Chicago, Univ)

WOHL.

M. Giua und E. Bagliella, *Kondensation von p-Aminoacetophenon und Acetyl-p-aminoacetophenon mit aromatischen Aldehyde.* (III. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen) (II. vgl. GIUA, Gazz. chim. ital. 50. I. 387; C. 1921. I. 15.) *Acetyl-p-aminoacetophenon.* Aus Acetanilid u. Acetylbromid in CS_2 bei Ggw. von $AlCl_3$. Kristalle aus verd. A., F. 164—165°. — *N-Benzal-p-aminoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Benzaldehyd u. p-Aminoacetophenon in A. bei kurzem Erhitzen. Kristalle vom F. 95—96°. — *Dibenzal-p-aminoacetophenon* $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Analog bei Ggw. von NaOH. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 143°. — *N-p-Methoxybenzal-p-aminoacetophenon*, $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Analog mit Anisaldehyd. Nadeln aus A., F. 124—125° unter Gelbfärbung, l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton, mit konz. H_2SO_4

orange-gelbe Färbung. — *Di-p-Methoxybenzal-p-aminoacetophenon*, $C_{24}H_{21}O_3N = CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Bei Ggw. von NaOH. Gelbe Blättchen aus A., F. 149–150°, mit konz. H_2SO_4 purpurrote Färbung. SCHOLTZ u. HUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 390; C 1904. I. 356) geben für diese Verb. den F. 191° an. — *N-Cinnamal-p-aminoacetophenon*, $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2$. Mit Zimtaldehyd. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 126 bis 127°. — *Dicinnamal-p-aminoacetophenon*, $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Bei Ggw. von NaOH. Goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 162–163°, mit konz. H_2SO_4 rotviolette Färbung. SCHOLTZ und HUBER (l. c.) geben auch für diese Verb. den F. 191° an.

Benzal-p-acetylaminoacetophenon, $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NHCO \cdot CH_3$. Aus Acetyl-p-aminoacetophenon u. Benzaldehyd in A. bei Ggw. von NaOH. Gelbe Krystalle aus A., F. 168°, l. in Bzl. u. Chlf. — *Anisal-p-acetylaminoacetophenon*, $C_{18}H_{17}O_2N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Blättchen aus A., F. 198°, l. in Ä., Chlf. und Aceton. — *Cinnamal-p-acetylaminoacetophenon*, $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NHCO \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle aus Bzl., Eg. oder A., F. 183–184°, l. in Ä., konz. H_2SO_4 gibt rote Färbung. — *Tetrabromid des Dibenzal-p-aminoacetophenons*, $C_{23}H_{17}ONBr_4$. Hellgelbes, amorphes Pulver, F. 145°, unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Hexabromid des Dicinnamal-p-aminoacetophenons*, $C_{36}H_{31}ONBr_6$. Gelbes, amorphes Pulver, F. 192° (Zers.), unl. — *Dibromid des Benzal-p-acetylaminoacetophenons*, $C_{17}H_{15}O_2NBr_2$. Hellgelbe Prismen aus A., F. 175°. — *Tetrabromid des Cinnamal-p-acetylaminoacetophenons*, $C_{19}H_{17}O_2NBr_4$. Nadeln aus A., F. 195° (Zers.). Die von STOBBE u. RUCKER beim Cinnamalacetophenon am Licht beobachtete B. eines Dimeren tritt beim Cinnamal-p-acetylaminoacetophenon nicht ein. (Gazz. chim. ital. 51. II. 116–25. Aug. [Mai] Sassari, Univ., u. Turin, Polytechnikum.) POSNER.

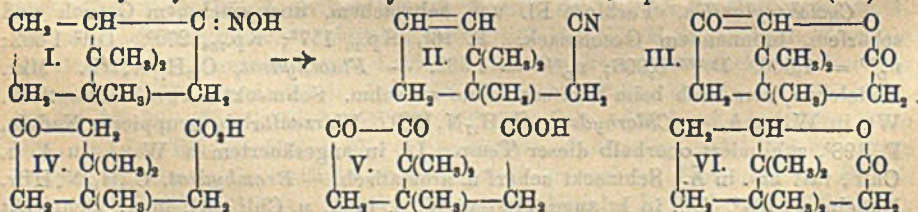
G. Fouque, *Untersuchungen über das Dicyclohexylamin und das Cyclohexylanilin*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1918. I. 1151; II. 16.) Nachzutragen ist folgendes. *Dicyclohexylamin*. Farblose Fl. von etwas unangenehm Geruch. Kp_{30} 135°; Kp_{30} 142°; Kp_{33} 156°; $Kp_{76.4}$ 252°. D_{15}^{20} 0,917. $n_D^{13} = 1,488$. Swl. in W., mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Disfluorhydrat*, $(C_6H_{11})_2NH, 2HF$. Farblose Prismen von stark saurem Geschmack, zers. sich oberhalb 300°, ohne zu schm. Ll. in W., l. in A. Verliert an der Luft HF. — *Neutrales Fluorhydrat*, $(C_6H_{11})_2NH, HF$. Mkr. Nadeln von anfangs saurem, dann bitterem Geschmack. Sublimiert bei starkem Erhitzen unter teilweiser Zers. L. in W. und A. Verliert langsam HF. — *Chlorhydrat*, $(C_6H_{11})_2NH, HCl$. Feine Nadeln, u. Mk. Verwachsungen von hexagonalen Blättchen. Zers. sich bei 350°, ohne zu schm. Wl. in k., ll. in h. W., h. A., swl. in Chlf. u. Ä., schmeckt sehr bitter. — *Bromhydrat*, $(C_6H_{11})_2NH, HBr$. Feine Nadeln, zers. sich gegen 350°. Wl. in k., l. in h. W., zl. in A., wl. in Ä. Schmeckt bitter. — *Jodhydrat*, $(C_6H_{11})_2NH, HJ$. Mkr. quadratische oder achteckige Blättchen, zers. sich oberhalb 300°. Zwl. in h. W., l. in der Wärme in CH_3OH , A., wl. in Chlf., swl. in Ä. Schmeckt schwach bitter. — *Neutrales Sulfat* $2(C_6H_{11})_2NH, H_2SO_4 + H_2O$. Reguläre Krystalle aus A., neutral gegen Lackmus, von bitterem Geschmack. Verliert bei 95° zunächst W., dann Amin. 100 g W. lösen bei 0° 24, 19° 25, 40° 26, 55° 27, 64° 31, 72° 32, 75° 34, 82° 39, 86° 40, 88° 41 g Salz. 90°/3g. A. l. in der Kälte 35%, in der Wärme 60%. Die h. gesättigte alkoh. Lag. setzt alkoholhaltige Nadeln ab, die an der Luft in obiges Hydrat übergehen. Unl. in Ä. — *Sesquisulfat*, $3(C_6H_{11})_2NH, 2H_2SO_4$. Sauer reagierende Nadeln, F. 187°. L. in W. u. A., fast unl. in Ä. — *Saures Sulfat*, $(C_6H_{11})_2NH, H_2SO_4$. Undeutliche, hygroskopische Nadeln, F. 182°. In W. viel weniger l., als die vorhergehenden Sulfate, l. in überschüssiger konz. H_2SO_4 . Ll. in A., fast unl. in Ä. — *Nitrat*, $(C_6H_{11})_2NH, HNO_3$.

Quadratische oder achteckige Blättchen. Zers. sich heftig beim Erhitzen. Zll. in W. und k. A., viel leichter in h. A. und Chlf., unl. in Ä. Schmeckt bitter. — *Phosphat*, $(C_6H_{11})_2NH, H_3PO_4$. Oktaeder, F. 225°, zers. sich bei höherer Temp. L. in W. und A. Schmeckt bitter, rötet Lackmus. — *Dicarbonat*, $(C_6H_{11})_2NH, H_2CO_3$. Aus seidigen Nadeln bestehende M., F. 61° (Zers.). L. in W., wl. in Ä., unl. in PAe.; l. in A. unter Zers. Bläut Lackmus. — *Neutrales Chromat*, $2(C_6H_{11})_2NH, H_2CrO_4$. Citronengelbe, mkr. Oktaeder, zers. sich von 100° ab. Wl. in W., l. in h. A. und in Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. Die alkoh. Lsg. zers. sich rasch. Schmeckt schwach bitter. — *Dichromat*, $2(C_6H_{11})_2NH, H_2Cr_2O_7$. Dunkelorange rote Blättchen, zers. sich beim Erhitzen. Wl. in W., l. in A. und Chlf., unl. in Ä. und Bzl. Die alkoh. Lsg. zers. sich allmählich. — *Trichromat*, $2(C_6H_{11})_2NH, H_2Cr_3O_{10}$. Dunkelbraunrote Prismen, zers. sich heftig beim Erhitzen. Schmeckt bitter und rötet Lackmus. Wl. in W., l. in A. und Chlf., unl. in Ä. und Bzl. Die alkoh. Lsg. ist unbeständig. — *Acetat*, $(C_6H_{11})_2NH, C_2H_3O_2$. Nadeln von bitterem Geschmack. F. 65°. Ll. in W. und organischen Lösungsmitteln. Zers. sich bei starkem Erhitzen. — *Oxalat*, $(C_6H_{11})_2NH, H_2C_2O_4$. Stark brechende, prismatische Nadeln, F. 206°. L. in W., ll. in h., weniger in k. A. — *Pikrat*, $(C_6H_{11})_2NH, C_6H_5O_7N_3$. Gelbe, prismatische Blättchen, F. 173°. Wl. in k., leichter in h. W., l. in A. — Feste, leicht dissoziierbare Prodd. entstehen ferner aus Dicyclohexylamin und *Acetylaceton*, *Phenol*, *Hydrochinon*, o- u p-*Nitrophenol*. — *Dicyclohexyldithiocarbaminsaures Dicyclohexylamin*, $(C_6H_{11})_2N \cdot CS \cdot SH, NH(C_6H_{11})_2$. Aus Dicyclohexylamin und CS_2 . Gelbliche Prismen, F. 111°. Ll. in A., Ä. und Chlf. unter Zers. Unl. in k. W., verliert beim Kochen mit W. CS_2 . — a. *Dicyclohexylharnstoff*, $(C_6H_{11})_2N \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem neutralen Sulfat des Dicyclohexylamins u. Kaliumcyanat. Mkr. Nadeln, F. 247°. Wl. in W., l. in A. u. Ä. Zerfällt beim Erhitzen mit HCl in CO_2, NH_4Cl und salzsaures Dicyclohexylamin. — *Dimethyldicyclohexylammoniumjodid*, $(CH_3)_2 \cdot (C_6H_{11})_2NJ$. Neben Dicyclohexylaminjodhydrat aus Dicyclohexylamin und CH_3J . Rhombische, stark brechende Prismen, F. 216° (Zers.). Ll. in w., wl. in k. W. — *Äthyldicyclohexylamin*. Farbloses Öl, Kp. 273°, leichter als W. — *Diäthyldicyclohexylammoniumjodid*, $(C_2H_5)_2(C_6H_{11})_2NJ$. Achteckige Tafeln, F. 224°. Zll. in W. und A. — *Dicyclohexylchloramin*, $(C_6H_{11})_2NCl$. Aus Dicyclohexylamin oder seinem Dicarbonat und HClO in konz. Lsg. Mkr. gelbliche Blättchen von lauchartigem und stechem Geruch, F. 26°. Unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln u. konz. H_2SO_4 . In trockenem Zustande leidlich beständig. Durch W., Säuren oder Alkalien wird es zers. — *Dicyclohexylnitrosamin*, $(C_6H_{11})_2N \cdot NO$. Gelbliche Nadeln, F. 105°. Wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Lg. Wird durch Zn und Essigsäure in A. nicht reduziert. — *Dicyclohexylacetamid*, $(C_6H_{11})_2N \cdot CO \cdot CH_3$. Monokline Prismen, F. 102°. Unl. in W., ll. in A., Ä., Essigester und Chlf. Läßt sich nur schwer verseifen. — *Dicyclohexylbenzamid*, $(C_6H_{11})_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Derbe, rhombische Prismen, F. 77°. Unl. in W., l. in A. und Chlf. — Die *Best. des Dicyclohexylamins* erfolgt alkalimetrisch mit H_2SO_4 und Lackmus oder gravimetrisch als Chlorhydrat.

Cyclohexylanilin. Farblose Fl. von schwachem, unangenehmem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. F. 16°, Kp.₂₀ 157°; Kp.₇₆₄ 279°. D.¹² 1,003; n_D¹² = 1,566. D.^{21,5} 0,996; n_D^{21,5} = 1,562. — *Fluorhydrat*, $C_{11}H_{17}N, HF$. Mkr. Nadelchen, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Schmeckt schwach aromatisch. Wl. in W. u. A. — *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{17}N, HCl$. Warzenförmig gruppierte Nadeln, F. 198°, sublimiert oberhalb dieser Temp. Ll. in angesäuertem h. W., l. in A. u. Chlf., fast unl. in Ä. Schmeckt scharf u. aromatisch. — *Bromhydrat*, $C_{11}H_{17}N, HBr$. Nadeln, F. 184°. Zll. in h. angesäuertem W., l. in A. u. Chlf., wl. in Ä. Schmeckt scharf und aromatisch. — *Jodhydrat*, $C_{11}H_{17}N, HJ$. Nadeln, F. 176°. Zll. in angesäuertem W., l. in A. und Chlf., wl. in Ä. Schmeckt scharf. — *Neutrales Sulfat*, $2C_{11}H_{17}N, H_2SO_4$. Warzenförmig gruppierte Nadeln, F. 188°. L. in A.,

wl. in \ddot{A} ., wird durch W. zers. Schmeckt scharf und aromatisch. — *Sesquisulfat*, $3C_{12}H_{17}N, 2H_2SO_4$. Rhomboidale Dodekaeder, F. 197°. Bei 100° an der Luft beständig. In W. unter hydrolytischer Spaltung l. A. löst bei 78° ca. 15%. Swl. in \ddot{A} . Schmeckt scharf und aromatisch. — *Saures Sulfat*, $C_{12}H_{17}N, H_2SO_4$. Zu Rosetten gruppierte Blättchen. F. 132°, zers. sich bei 170°. — *Nitrat*, $C_{11}H_{17}N, HNO_3$. Nadeln, F. 150°. Ll. in A., zll. in W., swl. in \ddot{A} . Ziemlich zersetzlich. — *Phosphat*, $C_{11}H_{17}N, H_3PO_4$. Mkr. quadratische Blättchen, F. 175°. L. in A., wl. in k W., wird durch h. W. gespalten. — *Saures Oxalat*, $C_{12}H_{17}N, H_2C_2O_4$. Mkr. Nadeln, F. 186°. Wl. in W., ll. in h. A. — *Pikrat*, $C_{11}H_{17}N, C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Prismen, F. 164°. Swl. in k. W., sl. in h. A., wird durch h. W. gespalten. — *a. Phenylcyclohexylharnstoff*, $(C_6H_5)(C_6H_{11})N \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Cyclohexylanilinseesquisulfat und KCNO in A. Mkr. Nadeln, F. 221°. Wl. in W., l. in A. und \ddot{A} . — *Äthylcyclohexylanilin*, $(C_6H_5)(C_6H_{11})N \cdot C_2H_5$. Gelbliches Öl, von schwachem, unangenehmem Geruch. Kp_{764} 288°; Kp_{30} 163°. D.° 0,999. Unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln und verd. Säuren. Gibt mit Salpeterschwefelsäure intensiv blaue Färbung. — *Phenylcyclohexylnitrosamin*, $C_{11}H_{16}N \cdot NO$. Lange, gelbliche Nadeln, F. 37°. Wl. in W., CH_3OH , A., ll. in Chlf. und Lg. Wird durch Zn und Eg. in A. nicht reduziert. — *Cyclohexylacetanilid*, $(C_6H_5)(C_6H_{11})N \cdot CO \cdot CH_3$. Mkr. Nadeln, F. 66°. Unl. in k., wl. in h. W., ll. in A., \ddot{A} u. Chlf. — *Phenylcyclohexylbenzamid*, $(C_6H_5)(C_6H_{11})N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Triklone Prismen, F. 102°. Kp_{30} 243° (unter geringer Zers.) Unl. in W., l. in A., \ddot{A} ., Chlf. und Bzl. (Ann. de Chimie [9] 15. 291—332 Mai-Juni 1921. [7/10 1920.]) RICHTER.

William Henry Perkin jr. und Alan Francis Titley, *Epicampher*. Teil II. (BREDT und PERKIN jr., Journ. Chem. Soc. London 103. 2182; C. 1912. I. 783.) I. Oxymethylen-l-epicampher. Die Mutarotation bei *Oxymethylen-l-epicampher* ist nur gering, im Gegensatz zu dem entsprechenden Deriv. des Camphers. — *Aminomethylen-l-epicampher* wies keine Mutarotation auf, während *Aminomethylen-d-campher* mit $[\alpha]_D = +300,8^\circ$ (in Bzl.-Lsg.) nach einer Woche den Wert $[\alpha]_D = +218,6^\circ$ zeigte. — *Anilinomethylen-l-epicampher* zeigte keine Mutarotation, dagegen stieg bei β -Naphthylaminomethylen-l-epicampher der Wert für $[\alpha]_D$ in Bzl.-Lsg. in 24 Std. von $-202,5$ auf $-222,5^\circ$. — Im Gegensatz zum Oxymethylenepicampher läßt sich Oxymethylenepicampher nicht mit Phenylhydrazin kondensieren. II. Epicamphenonitril und Epicampholensäure. *Epicamphenonitril* (II) entsteht aus Epicampheroxim (I.) beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad (2 bis 3 Stdn.); es geht bei der Hydrolyse in l- α -Epicampholensäure über. Bei Bedingungen, unter denen β -Campholensäurederiv. sich bilden, konnten entsprechende Deriv. der Epicamphersäure nicht erhalten werden. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die Epicampholensäure das Lacton der *Oxyketodihydroepicampholensäure* (III.) in der tautomeren Enolform. Die Hauptprodd. der Oxydation waren nicht kristallisiert zu erhaltene Säuren, von denen ein Ester, Kp_{10} 150—155° u. $[\alpha]_D = +34,4^\circ$, bei der Hydrolyse mit verd. methylalkoh. KOH eine sirupöse *Ketonsäure* (IV.) —



Semicarbazon, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, F. 203° — ergab. Das ölige Gemisch von Säuren von der $KMnO_4$ -Oxydation wurde durch CrO_3 weiteroxydiert und das Prod. esterifiziert; es wurde aer Ester einer *Diketonsäure* (V.) von der Zus. $C_{11}H_{10}O_4$, Kp_{30} 183—185°, er-

halten, der bei der Hydrolyse mit HCl eine ölige, optisch aktive, monobasische Säure, $C_{10}H_{14}O_4$, $[\alpha]_D = +28,9^\circ$, lieferte. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}O_4N_2$. Aus W. fast farblose Blättchen, F. 168° . — Beim Kochen von *Epicampheroxim* mit verd. Säuren bildet sich neben *Epicampholensäure* ein *Lacton* — geruchloses Öl, $Kp_{30} 168^\circ$, $[\alpha]_D = -3,47^\circ$ (in Essigester) — dem Vff. Formel VI. des *Dihydroepicampholeno-lactons* geben.

Experimentelles. *Oxymethylen-l-epicampher*, $C_{11}H_{16}O_2$. B. aus *Epicampher* in trockenem Ä. u. Isoamylformiat unter der Einw. von Na, F. 89° . Von schwachem Geruch; ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wl. in h. W. Wird langsamer gelb und amorph als das entsprechende Campherderiv. $[\alpha]_D = -125,5^\circ$ (in Bzl.); nach 24 Stdn. $[\alpha]_D = -130,5^\circ$; nach 14 Tagen $[\alpha]_D = -131,1^\circ$; nach weiteren 7 Tagen $[\alpha]_D = -134,4^\circ$. In A. nach 3 Wochen $[\alpha]_D = -138,8^\circ$; nach weiteren 10 Tagen $[\alpha]_D = -139,5^\circ$; bei Ggw. von einer Spur Na-Äthylat ist der Anfangswert von $[\alpha]_D = -146,7^\circ$ nach 24 Stdn. unverändert. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung und reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. — *Benzoyloxy-methylenepicampher*, $C_{16}H_{20}O_2$. Aus hochsd. PAe. glitzernde Tafeln, F. $105-106^\circ$ — *Oxymethylenepicamphersemicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_2N_2$. Aus h. A. fast farblose, sehr kleine Nadeln, F. $196-197^\circ$ unter Zers. — *Anilinomethylenepicampher*, $C_{17}H_{21}ON$. Aus hochsd. PAe. kleine, schwach gelbe Nadeln, F. 101° . — β -*Naphthylaminomethylenepicampher*, $C_{21}H_{25}ON$. Aus A. hellgelbe, seidige Nadeln, F. $109-110^\circ$. Die Lsg. in Bzl. nimmt am Licht allmählich eine rötlichbraune Farbe an — *Aminomethylenepicampher*, $C_{11}H_{17}ON$. B. durch Erhitzen der Oxymethylenverb. mit der 5-fachen Menge NH_4OH bei 100° (4–5 Stdn) Aus PAe. Nadeln, F. 122° . $[\alpha]_D = -296,9^\circ$ (in Bzl.). — *l-Epicampholenitril*, $C_{10}H_{15}N$ (II.). Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, $Kp_{100} 145^\circ$, $Kp_{75} 214^\circ$, $[\alpha]_D = -27,4^\circ$ (in Essigester), $D_{15} 0,921$, $n_D = 1,4732$. — *d-Epicampholenitril*. $Kp_{100} 146-147^\circ$, $[\alpha]_D = +26,2^\circ$ (in Essigester) — *l-Epicampholensäure*, $C_9H_{14}O_2$. Das Nitril wurde mit einem großen Überschuß von methylalkoh. KOH 10 Tage auf 160° erhitzt. Die Rohsäure erwärmt man kurze Zeit mit verd. H_2SO_4 , nahm sie in Ä. auf und schied sie als NH_4 -Salz durch Einleiten von trockenem NH_3 ab. — Ziemlich viscoses Öl, $Kp_{30} 166^\circ$, $Kp_{100} 181^\circ$, $[\alpha]_D = -38,4^\circ$ (in Essigester). — *d-Säure*. $Kp_{30} 164-165^\circ$; $[\alpha]_D = +39,2^\circ$ — *l- α -Campholenitril*, $Kp_{100} 153^\circ$. — *l- α -Campholensäure*, $Kp_{30} 155^\circ$. — *d,l- α -Campholensäure*, $Kp_{40} 169^\circ$. — *Epicamphylamin*, $C_{10}H_{15}N$. B. durch Red. des Nitrils in der 10-fachen Menge absol. A. mit Na. Farbloses Öl von starkem, an höhere aliphatische Amine erinnernden Geruch. $Kp_{100} 127-128^\circ$. Zieht CO_2 aus der Luft an unter B. eines festen Carbonats. $[\alpha]_D = +17,6^\circ$ (in Bzl.) Das Chlorhydrat ist hygroskopisch u. sl. in W. Es färbt sich beim Aufbewahren allmählich blau. — *Lacton der Oxymethylenepicampholensäuren*, $C_{10}H_{14}O_2$ (III.). Scheidet sich aus der eingeeengten alkal. Lsg. (nach dem Abfiltrieren von MnO_2) auf Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ ab. Aus sehr verd. A. lange Nadeln, F. 80° ; $[\alpha]_D = +45,8$ (in Essigester). Etwas l. in W., mit Dampf flüchtig; ll. in sd. PAe., scheidet sich daraus in Form langer Nadeln (wie Phthalsäureanhydrid) ab. Unl. in verd. NH_4OH , löst sich leicht in NaOH beim Erwärmen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1089–1107. Juli. [7/6.] Oxford, Univ.)

SONN.

Ossian Aschan, Über die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure. I. Vorkommen und Reindarstellung der Säure. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 867; C. 1921. III. 164.) Von den bisher untersuchten Harzsäuren sind offenbar nur die beiden Pimarsäuren (VESTERBERG) u. die Abietinsäure von LEVY einheitlich. Ein neues Rohmaterial bot sich in dem sogen. „Kiefernöl“; dieses wird durch Behandlung der sich beim Eindampfen der „Schwarzlauge“ beim Sulfatcellulosekochen abscheidenden Seife mit H_2SO_4 oder $NaHSO_4$ erhalten. Nach einem Verf. von ALFONSO HELLSTRÖM kann man aus dem rohen Kiefernöl die Fettsäuren u. andere

flüchtigere Säuren von der Hauptmenge der schwerflüchtigen scheiden. In diesem Prod. finden sich rundliche Ballen glänzender Krystalle, aus denen eine einheitliche Säure $C_{30}H_{50}O_2$ gewonnen wurde, die Vf. wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Abietinsäure als *Pinabietinsäure* bezeichnet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus ihrem eigenen Gewicht 98%ig. CH_3OH wird die technische Rohsäure in Sodalg. gel., durch CO_2 als übersaures Na-Salz gefällt und dieses durch sd. A. + Eg. zerlegt. Die Säure wird dann noch aus Eg. u. schließlich aus 98%ig. CH_3OH umkrystallisiert. Einseitig schräg abgestumpfte Prismen, F. 182–183° nach vorherigem Sintern (beim Eintauchen in das 160° h. Bad). Die Säure hat große Neigung, die verschiedensten Stoffe aus ihren Lsgg. aufzunehmen, u. zeigt dann anderes Aussehen und niedrigeren F. Die reine Säure ist unl. in W., PAe., Lg., sl. in Bzl. und Homologen, ll. in Ä., Chlf., CS_2 , Aceton u. Essigester, wl. in CH_3OH , leichter in A., zll. in h. Eg. Läßt sich bei Ausschluß von Luft mit überhitztem Dampf oder im Vakuum destillieren, wird aber von Luft schon bei gewöhnlicher Temp. ganz langsam, schnell in der Wärme zers. Salzbildung nur mit stärkeren Basen oder deren Carbonaten; neutrale Salze mit Schwermetallen existieren mit einigen Ausnahmen (Ag-Salz) wohl kaum; die Alkalisalze werden schon durch CO_2 teilweise zerlegt; in NH_3 gibt die Säure viscosc Lsg., die beim Erkalten zu einem Gel erstarrt. — *Na-Salze*: $C_{30}H_{48}O_2Na$. In CH_3OH mit der berechneten Menge Na_2CO_3 , undeutliche Nadeln, wl. in Ä., ll. in W., durch Sodalg. gefällt. — $C_{30}H_{48}O_2Na \cdot 3C_{30}H_{50}O_2$. Aus der Lsg. in Soda durch Füllen mit CO_2 und $NaHCO_3$. Harte, weiße M., milchig-kolloidal l. in W. Gleich der in der Technik bei der Papierleimung angewandten, aus Soda u. Kolophonium bereiteten Harzleimlsg. völlig. Gibt beim Umlösen aus wenig h. A. das Salz $C_{30}H_{48}O_2Na \cdot 2C_{30}H_{50}O_2$. Feste, weiße M. Die Oxydation der Pinabietinsäure mit $KMnO_4$, Verss. zur Darst. eines Glycerids, Addition von $CH_3 \cdot COOH$ und Addition von HCl ergaben keine einheitlichen Prodd. Farbrrk.: In Chlf. + wenig Essigsäureanhydrid mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 purpurrote, dann über Violett u. Blau schwarzrote u. schließlich schmutzigrüne Färbung. Beim Eindampfen der Säure mit konz. HCl + $FeCl_3$ violettblaue Farbe. Diese beiden Rtk. sind ebenso wie bei der Abietinsäure (vgl. MACH, Monatshefte f. Chemie 15. 631; C. 95. I. 431). Schwach grünlichgelb l. in k. konz. H_2SO_4 (Abietinsäure rot mit grüner Fluorescenz). Beim Eindampfen der Säure mit HNO_3 u. Befeuchten mit NH_3 orangegelbe Färbung (Abietinsäure rot).

II. *Ossian Aschan* und *K. E. Ekholm*, *Molekulargewicht, sowie das Drehungsvermögen der Abietinsäure*. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Ä. und durch Titration gegen Phenolphthalein bestimmt. Das Drehungsvermögen wird durch verschiedene Lösungsmittel in hohem Maße beeinflußt.

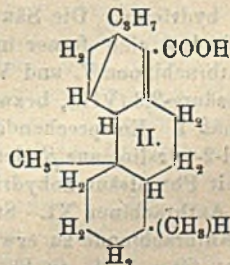
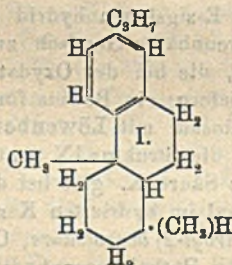
Lösungsmittel	p	t	$[\alpha]_D^{25}$	Lösungsmittel	p	t	$[\alpha]_D^{25}$
Benzol	2,78	21°	+21,76	Methylalkohol	2,42	20°	—29,23
Toluol	1,87	20	—21,81	Essigester	1,90	21	—23,35
m-Xylol	2,28	20	+23,68	Chloroform	1,14	21	—20,05
p-Cymol	1,95	20	—16,10	Aceton	3,41	20	—19,17
Mesitylen	2,25	20	— 8,84	Äther	2,98	20	—30,59
Alkohol	3,17	21	—30,87	Petroläther	2,17	20	—14,13

Ob der Grund für diese starken Abweichungen in der B. polymolekularer Gebilde in gewissen Lösungsmitteln oder in der B. loser Molekularverbb. mit Lösungsmittel zu suchen ist, konnte nicht entschieden werden, doch wurde das Mol.-Gew. in Bzl. kryoskopisch fast verdoppelt gefunden. Andererseits zeigten die Ester der Pinabietinsäure die gleiche Abnormität, aber stets n. Mol.-Gew. In der rohen Pinabietinsäure ist noch eine andere, stark rechtsdrehende Säure, anscheinend eine andere Harzsäure, vorhanden.

Durch eine besondere Unters. wurde nachgewiesen, daß in dem ausgeflossenen Harz der finnländischen Kiefer (*Pinus silvestris* Linn.) Pinabietinsäure weder vorhanden ist, noch durch die Kalischmelze der daraus abgedehnten, bei etwa 166,5 bis 169,5° schm. Säure, die offenbar zum Abietinsäuretypus gehört, entsteht.

III. Artturi J. Virtanen, *Die Konstitution der Pinabietinsäure*. Die Säure läßt sich im Vakuum fast unzersetzt destillieren. Kp_{16} 255–257°. Die Pinabietinsäure ist der Abietinsäure von LEVY sehr ähnlich, aber nicht mit ihr identisch, mit der Abietinsäure von JOHANSSON aber wahrscheinlich identisch. Die Pinabietinsäure nimmt 2 Mol. HBr, bei der katalytischen Hydrierung aber nur 2 Atome H auf, enthält also wahrscheinlich nur eine Doppelbindung und einen Dreiring. Auch von Br werden in der Kälte in CS_2 nur 2 Atome addiert, ebenso wird nur 1 Mol. HJ aufgenommen. Mit dieser Annahme stimmt auch die Molrefraktion überein. Die Jod- u. Bromzahlen sind übrigens für die Best. der Doppelbindungen in Harzsäuren ganz wertlos. Das Chlorid der Pinabietinsäure, $C_{19}H_{29}COCl$, zerfällt bei der Dest. im Vakuum in CO, HCl und einen KW-stoff $C_{19}H_{28}$, den Vf. *Pinabietin* nennt. Derselbe läßt sich sulfurieren u. nitrieren, liefert bei der Oxydation mit MnO_2 und H_2SO_4 Trimellitsäure (Benzol-1,3,4-tricarbonsäure) und beim Erhitzen mit S und Destillieren Reten. Für das Pinabietin kommt Vf. hiernach zu der Konst. I. Ob dasselbe mit dem Abietin von LEVY oder mit anderen bisher beschriebenen KW-stoffen identisch ist, läßt sich nicht sicher sagen. Für die Pinabietinsäure ergibt sich hieraus u. namentlich aus der Molrefraktion ihrer Ester die Formel II. Das Drehungsvermögen der Ester der Pinabietinsäure zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln ähnliche, wenn auch geringere Verschiedenheiten, wie das der freien Säure (vgl. vorst. Abschnitt), obwohl die Mol.-Geww. stets n. Werte zeigen.

Lösungsmittel	Äthylester			Methylester		
	p	t	$[\alpha]_D^{20}$	p	t	$[\alpha]_D^{20}$
Benzol	2,73	20°	+12,48	1,92	23°	+14,85
Toluol	2,87	20	+11,23	2,64	22	+13,97
Cymol	—	—	—	2,61	22	+ 7,14
Alkohol	2,84	20	— 7,77	2,82	22	— 4,36
Methylalkohol	4,12	20	— 7,91	5,53	23	— 4,71
Äther	2,67	20	— 8,15	3,70	21	— 3,66
Chloroform	—	—	—	2,54	21	— 5,94



Versuche. *Pinabietinsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$ (II.), Krystalle aus A. und CH_3OH . F. 182°, $[\alpha]_D^{20} = -30,66$ (absol. A., $p = 3,227$). — $C_{20}H_{29}O_2Ag$. Amorpher, lichtempfindlicher Nd., ll. in Ä., wl. in A. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$. Amorpher Nd., der sich in der Wärme in Nadelchen verwandelt, unl. in Ä. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + H_2O$. Nadeln, l. in A., swl. in Ä. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Sr + 7H_2O$. Nadeln, swl. in Ä. — *Pb-Salz*. Nadeln, F. 140° zu einer braunen M. — *Cu-Salz*. Dunkelblaue Nadeln. — *Methylester*, $C_{21}H_{32}O_2$. Mit Dimethylsulfat. Schwachgelbliche, dicke, fettähnlich

riechende Fl. Kp_{10} 225–226°, D_4^{21} 1,0500, $n_D^{21} = 1,52685$, $M_D = 92,582$. — *Äthylester*, $C_{22}H_{34}O_3$, aus dem Ag-Salz mit Äthyljodid, Kp_{20} 241–242°, D_4^{21} 1,0339, $n_D^{21} = 1,52129$, $M_D = 97,320$. Beide Ester sind sehr schwer verseifbar. — *Chlorid*, dicke, klebrige M. — *Amid*, amorph. — *Dihydrobrompinabietinsäure*, $C_{20}H_{32}O_2Br_2$, mit HBr in Eg., Nadeln, F. 188–192° unter Zers., swl. in allen organ. Lösungsmitteln, scheint beim Erwärmen mit Sodalsg. ein Gemisch mehrerer ungesättigter Säuren zu liefern. — *Hydrojodpinabietinsäure*, $C_{10}H_{16}O_2J$, mit HJ in Eg., sandartiger Nd., wl. in allen organ. Lösungsmitteln, F. 191–193° (Zers.). — *Dibromid der Pinabietinsäure*, $C_{20}H_{30}O_2Br_2$, mit Br in CS_2 unter Kühlung. Nadeln, F. 107 bis 110°, färbt sich an der Luft schnell dunkel. — *Dihydropinabietinsäure*, $C_{20}H_{32}O_2$. Mit H₂ in Eg. bei Ggw. von Pt-Schwarz, quadratische Nadeln aus Eg., F. 170 bis 175°. — *Reten*, $C_{19}H_{18}$. Blätter aus A., F. 98,5°. — *Dinitropinabietinsäure*, $C_{20}H_{32}O_2(NO_2)_2$. Prismen aus Aceton, F. 190–193°, $[\alpha]_D^{22} = +43,69$ (Aceton, $p = 1,91$). — *NH₄-Salz*, platte Nadeln. — *Na-Salz*, platte, lichtempfindliche Nadeln, ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. — $C_{20}H_{27}O_6N_2Ag$. Nadeln. — *Methylester*, mit CH_3OH und HCl, Krystalle aus A., F. 180–183°. — *Äthylester*, $C_{22}H_{34}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 160–162°. $[\alpha]_D^{22} = +42,03$ (Aceton, $p = 3,30$). Die Dinitrosäure gibt mit Sn u. HCl in Eg. eine Diaminosäure, die aber nicht rein erhalten wurde.

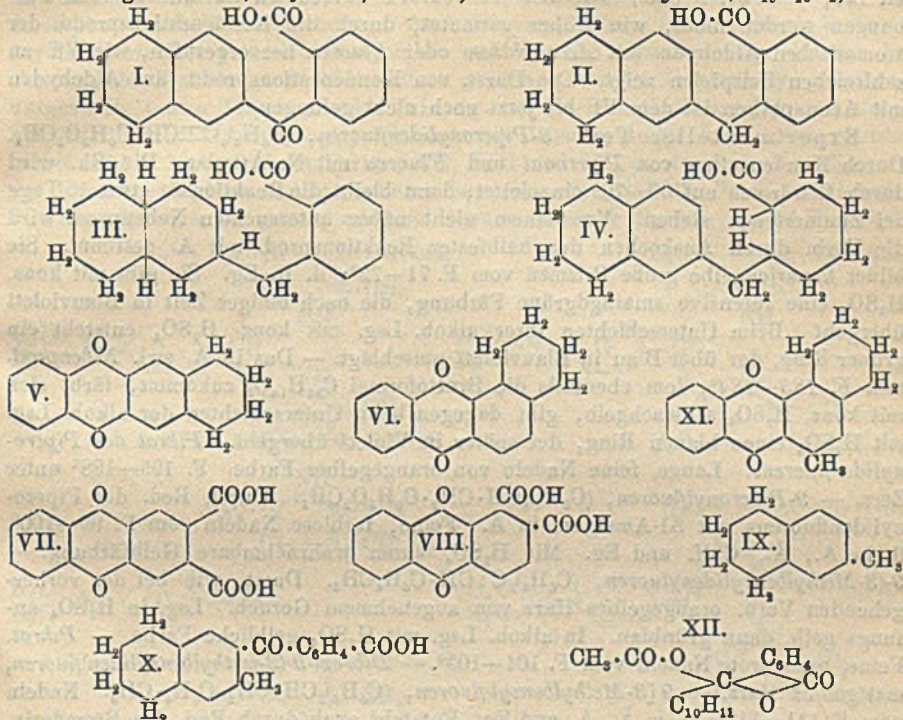
Pinabietin, $C_{19}H_{18}$ (I.). Farblose, nicht fluoreszierende Fl., Kp_{10} 191–193°, D_4^{20} 0,9740. Ein einheitliches Brom- oder Nitroderiv. wurde nicht erhalten. — *Monosulfosäure*, $(C_{19}H_{17}SO_3)_2Ca$. Amorpher Nd. (LIEBIGS Ann. 424. 117–215. 14/7. 1921. [2/8. 1920.] Helsingfors, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

I L. Kondakow, *Die Synthesen des Kautschuks*. Umfangreiche Arbeit über die Geschichte und die Entw. der verschiedenen Kautschuksynthesen. Bei der Besprechung des *Dimethylbutadien kautschuks* reklamiert Vf. nochmals energisch seine Priorität. Unweigerlich sei er der erste gewesen, der den Übergang des Dimethylbutadiens in Kautschuk beobachtet und in der chemischen Literatur beschrieben habe. (Caoutchouc et Gutta-percha 18. 10980–84. 15/8.) FONROBERT.

G. Schroeter, *Über o-(Tetrahydronaphthoyl-2) benzoessäure und deren Reduktions- und Kondensationsprodukte*. Tetralin läßt sich mit Phthalsäureanhydrid in Ggw. von $AlCl_3$ zur o-(Tetroyl-2)-benzoessäure (I.) kondensieren, während Naphthalin bei ähnlicher Kondensation hauptsächlich o-(Naphthoyl-1) benzoessäure liefert (WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1423; C. 1921. III. 786.) Die Säure I. geht bei der Red. nach CLEMMENSEN in die Säure II. über. Deren Methylester läßt sich zu dem Ester einer Säure von der Konst. III. (wahrscheinlich) oder IV. hydrieren. Die Säure I. gibt mit Essigsäureanhydrid das Acetylacton XII. Sie läßt sich ferner in ein leicht trennbares Gemisch zweier Tetrahydronaphthanthrachinone V. und VI. umwandeln, die bei der Oxydation Anthrachinondicarbonsäure-2,3 (VII.), bezw. -1,2 (VIII.) liefern; ein Beweis für die Konst. der Säure gemäß I. Entsprechende Verss. (gemeinsam mit Löwenberg) machen für das Methyl-2-tetralin, aus β -Methylnaphthalin, die Struktur IX. wahrscheinlich. Die daraus mit Phthalsäureanhydrid entstehende Säure X. gibt bei der Kondensation nur ein Anthrachinon XI. Stünde das Methyl im hydrierten Kern, so wären zwei isomere Anthrachinone zu erwarten. — *o-(Tetroyl-2) benzoessäure*, $C_{18}H_{16}O_3$ (I.), bei Zugabe von 60 g $AlCl_3$ zu 88 g Tetralin, 50 g Phthalsäureanhydrid in 250 g Bzl. bei 60–70° unter Rühren, Zers. mit Eis und verd. HCl. Die Säure fällt größtenteils pulverig aus, der Rest wird der Bzl.-Lsg. mit Sodalsg. entzogen. Reinigung über das wl. Ammoniumsalz möglich. Aus CCl_4 oder Bzl. Krytallnadelchen, F. 153–155°. — *Acetylacton*, $C_{10}H_{16}O_4$, bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur H_2SO_4 . Mit Ä. gewaschen, aus A. Nadeln, F. 135°. — *o-(Tetroyl-2) benzoessäuremethylester*, $C_{10}H_{11}CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, beim Kochen von I. oder XII. mit HCl in CH_3OH , F. 73–74°. — (*Tetralyl-2-benzyl*)-o-carbonsäure,

$C_{18}H_{18}O_2$ (II.), beim Kochen von I. 10 Stdn. mit 12%ig. HCl, A. u. amalgamiertem Zn unter Zuleiten von HCl. Nd. in Chlf. gel., Carbonsäure mit Sodalsg. entzogen.

Im Chlf. wahrscheinlich (*Tetralylbenzyl-2*)-phthalid, $C_{10}H_{11} \cdot \overset{O}{\text{C}} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}$. Säure aus Sodalsg. mit HCl, Krystalle, F. 126°, aus A. — *Methylester*, $C_{18}H_{18}O_2$, farb-



loses Öl, Kp_{15} 234—235°. — (*Dekalyl-2-benzyl*)-*o*-carbonsäuremethylester, $C_{18}H_{18}O_2$, beim Erhitzen des Methylesters mit Ni-baltigem Katalysator unter H_2 -Druck im elektrisch beheizten Mannesmanndruckrohr unter Schütteln auf 180—200°. Zähfl. Öl, Kp_{15} 222°; gibt bei der Verseifung eine sirupöse, langsam und nur teilweise erstarrende Säure (III.?), in A. viel leichter l. wie II.; ihr K-Salz neigt zur Schaumbildung. — *Tetral-2,3- und 1,2-anthrachinon*, $C_{18}H_{14}O_2$ (V. und VI.), beim Eintragen von II. in H_2SO_4 mit 25% SO_3 -Gehalt in ca. 5 Min. unter Rühren und Vermeidung von Steigerung der Temp., dann 7—10 Min. Erwärmen auf dem Wasserbade. Mit Eis gelber Nd., mit W. und Sodalsg. gewaschen. Trennung beim Kochen mit 7-facher Menge Bzl., Entfärben mit Blutkohle. Beim Erkalten Abcheidung von 2,3-Verb. (V.), gelbe Nadeln, F. 211°, wl. in k. Bzl., Eg., A., Ä., Nitrobenzol, leichter in Chlf.; gibt die LIEBERMANNsche Anthrachinonrk. — Bzl.-Lsg. gibt nach Abddestillieren des Bzl. und Extrahieren mit Ä. das 1,2-Deriv. (VI.), gelbliche Nadeln, F. 135° aus Eg.; leichter l. in organischen Mitteln wie V., gibt gleichfalls die LIEBERMANNsche Rk. — *Methyl-2-tetralin* (IX.), durch katalytische Red. von technischem Methylnaphthalin nach üblicher Vorreinigung wie beim Naphthalin, bei 150—170°; farbloses Öl, $Kp.$ 220—222°. — *o*-(*Methyl-3-tetroyl-2*)-benzoesäure, $C_{19}H_{18}O_2$ (X.), daraus mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ in Bzl. auf dem Wasserbade. Nach ca. 6 Stdn. mit Eis u. HCl zers. Rohsäure schmierig, in 2 n. NH_3 gel., mit NH_4Cl Krystalle des NH_4 -Salzes. Säure aus Bzl. oder CCl_4 feine Nadeln, F. 160°. — (*Methyl-3-tetral-1,2*)-anthrachinon, $C_{18}H_{16}O_2$, beim Einrühren von X. in rauchende

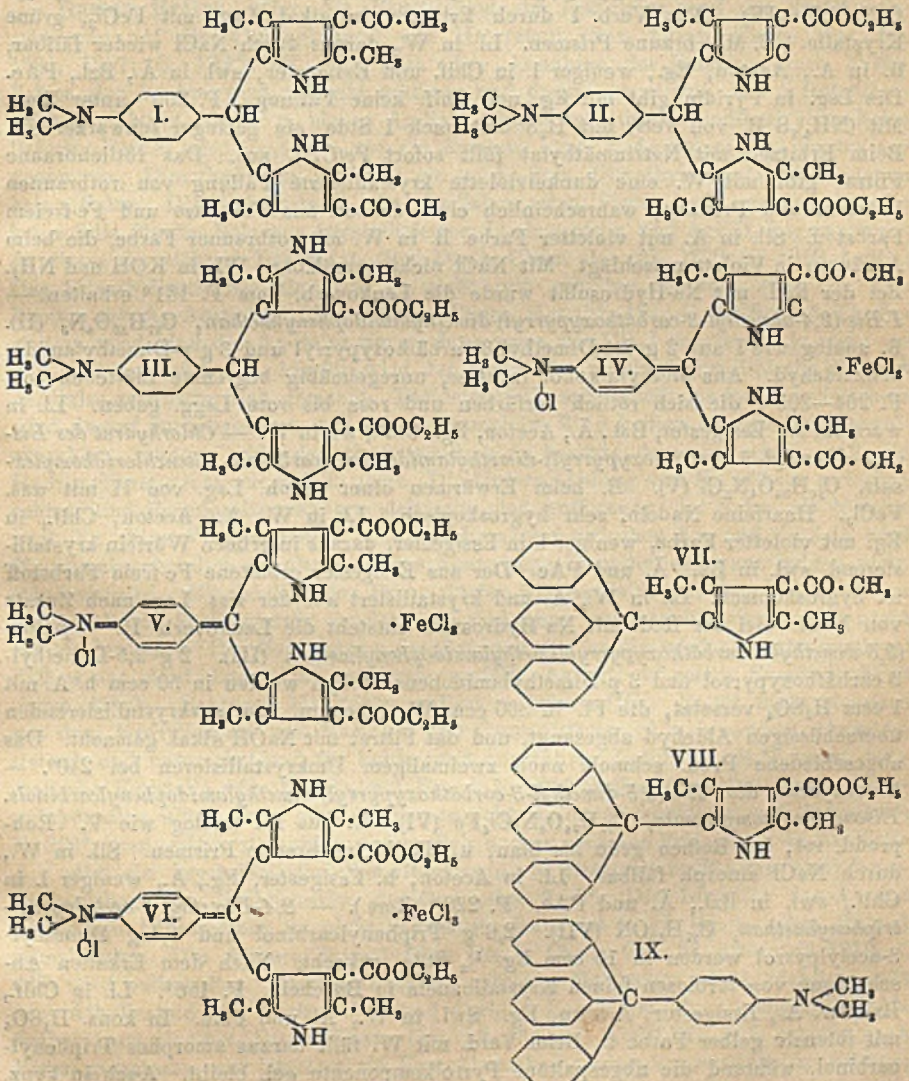
H_2SO_4 mit 25%, SO_2 u. 10—12 Min. Digerieren bei 60—70°. Mit Eis Nd., mit W. und Sodalsg. gewaschen, aus A. feine, gelbe Nadeln. F. 119°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2242—48. 15/10. [12/8.] Berlin, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) BE.

Remo de Fazi, *Eine neue Reaktion der Aldehyde II.* (I. Gazz. chim. ital. 50. II. 146; C. 1921. I. 536.) Die bei der vom Vf. entdeckten Rk. auftretenden Färbungen werden nicht, wie früher vermutet, durch die Kondensationsprodd. der aromatischen Aldehyde mit *Acenaphthen* oder *Fluoren* hervorgerufen, wie Vf. an zahlreichen Beispielen zeigt. Die Darst. von Kondensationsprodd. aus Aldehyden mit *Acenaphthen* ist dem Vf. bis jetzt noch nicht gelungen.

Experimenteller Teil. *9-Piperonylidenfluoren*, $(C_6H_5)_2C=CH \cdot C_6H_4O_2CH_2$. Durch Kondensation von *Piperonal* und *Fluoren* mit Na-Äthylat. Die Rk. wird durch Erwärmen auf 60—70° eingeleitet; dann bleibt die Reaktionsfl. etwa 15 Tage bei Zimmertemp. stehen. Von einem nicht näher untersuchten Nebenprod. wird die Verb. durch Auskochen des halbfesten Reaktionsprod. mit A. getrennt. Sie bildet kanariengelbe große Prismen vom F. 71—72°; ll. in Eg. Sie gibt mit konz. H_2SO_4 eine intensive smaragdgrüne Färbung, die nach einiger Zeit in Blauviolett übergeht. Beim Unterschichten ihrer alkoh. Lsg. mit konz. H_2SO_4 entsteht ein grüner Ring, der über Blau in Blauviolett umschlägt. — Das in A. swl. *Nebenprod.* vom F. 183—184°, dem ebenfalls die Bruttoformel $C_{21}H_{14}O_2$ zukommt, färbt sich mit konz. H_2SO_4 schwachgelb, gibt dagegen beim Unterschichten der alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 einen blauen Ring, der später in Violett übergeht. *Pikrat des Piperonylidenfluorens*. Lange, feine Nadeln von orangegelber Farbe. F. 195—198° unter Zers. — *9-Piperonylfluoren*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4O_2CH_2$. Durch Red. des Piperonylidenfluorens mit Al-Amalgam in Ä. Feine, farblose Nadeln vom F. 99—100°, ll. in A., Ä., Chlf. und Eg. Mit H_2SO_4 kaum wahrnehmbare Gelbfärbung. — *9-(3-Methylbenzyliden)fluoren*, $(C_6H_5)_2C:CH \cdot C_6H_4CH_3$. Darst. wie bei der vorhergehenden Verb. orangegelbes Harz von angenehmem Geruch. Lsg. in H_2SO_4 anfangs gelb, dann grünblau. In alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 gelbliche Farbe. — *Pikrat*. Feine, orangefarbene Nadeln vom F. 104—105°. — *Dibrom-9-(3-methylbenzyliden)fluoren*, mattgelbes Harz. — *9-[3-Methylbenzyl]fluoren*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln vom F. 111—112°; ll. in Ä., A. und Eg. Entsteht auch durch Red. des Bromderiv. mit Zn und Eg. Gibt mit H_2SO_4 keine Farbreaktion. — *9-Cumylidenfluoren*, $(C_6H_5)_2C:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Orangegelbes Harz, das mit H_2SO_4 anfangs eine grünlichgelbe Färbung gibt, die allmählich grün wird. In alkoh. Lsg. gibt sie mit H_2SO_4 einen gelben Ring, der später smaragdgrün wird. Sie ist ll. in Ä., Chlf. u. Eg., zl. in A. — *9-(4-Dimethylaminobenzyliden)fluoren*, $(C_6H_5)_2C:CHC_6H_4N(CH_3)_2$. Aus A. lange Nadeln vom F. 135—136°, ll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl. u. Eg. Gibt mit H_2SO_4 eine grünlichgelbe Farbe, auch in alkoh. Lsg. — Als Nebenprod. entsteht bei dieser Rk. eine nicht weiter untersuchte Verb. vom F. 158—160°. Granatrote Nadeln. — *9-(4-Dimethylaminobenzyl)fluoren*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Goldgelbe, lange Nadeln vom F. 119—120°; ll. in A., Ä. und Eg. (Gazz. chim. ital. 51. I. 328—38. Juni. [Mai] London, Univ. Rom, Ingenieurschule.) OHLE.

Hans Fischer und **Viktoria Luckmann**, *Über Eisensalze der Dipyrrolyphenylmethanfarbstoffe und über Triphenylpyrrylmethane*. I. Mitteilung. Die von FISCHER und MEYER-BETZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 254; C. 1912. I. 418) als Leukoverbb. von Farbstoffen der Dipyrrolyphenylmethanreihe erkannten Kondensationsprodd. aus aromatischen Aldehyden und Pyrrolderiv. konnten kristallisiert erhalten werden, indem an Stelle von 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol das besser geeignete 2,4-Dimethyl-3-acetylppyrrrol und das entsprechende Carbäthoxyppyrrrol verwendet wurden. Aus den Leukoverbb. I, II und III entstanden durch Oxydation mit $FeCl_3$ die Eisenkomplexsalzverbb. der Farbstoffe IV, V und VI. Das Fe ist in IV und VI fest gebunden. V wird schon durch Umkristallisieren aus Essigester oder beim

Aussalzen der wss. Lsg. zum großen Teil in freien Farbstoff und FeCl_3 gespalten. IV und V, die in α -Stellung kondensierten Pyrrolderivv., geben 2 Absorptionsstreifen im Grün und Blau, während der in β -Stellung kondensierte Farbstoff VI nur im Grün absorbiert. In konz. HCl oder H_2SO_4 lösen sich alle 3 Farbstoffe mit schwach rötlicher Farbe, IV und V mit Absorption im Grün, bei VI ist die Absorption nach Blau verschoben. Auch Dipyrrylmethane können durch FeCl_3 in kristallisierte Komplexsalze übergeführt werden. Um neue Anhaltspunkte für die Bindung der Pyrrole im Blutfarbstoff zu gewinnen, werden *Triphenylpyrrolmethane* dargestellt, indem Triphenylcarbinol in Eg. mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, sowie mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol und mit Dimethylanilin kondensiert wurde, wobei schöne kristallisierte Verbb., VII, VIII und IX, entstanden. Die Bindung der Pyrrole erfolgt am C, was dadurch bewiesen wird, daß die Prodd. nicht mehr die EHRLICHsche Rk. geben, und daß tetrasubstituierte Pyrrole — 2,4-Dimethyl-



3,5-dicarbäthoxyppyrrrol und 2,4-Dimethyl-3,5-diacetylpyrrol — die Kondensation nicht eingehen. Bei der Red. von VII und VIII mit Eg. und HJ erfolgte eine glatte Aufspaltung in Pyrrol und Triphenylmethan, während das Teträphenylprod. IX sich resistent erwies.

Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrrol)-p-dimethylamidophenylmethan, $C_{26}H_{31}N_3O_2$ (I). 1,37 g 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol und 2 g p-Dimethylamidobenzaldehyd werden in 15 ccm absol. A. mit 1 g $KHSO_4$ $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad erhitzt. Die violett gefärbte Fl. wurde in 200 ccm W. gegossen und mit Soda schwach alkal. gemacht. Aus dem braunen harzigen Nd. wird der überschüssige Aldehyd mit h. W. herausgel. Das zurückbleibende erstarrende Öl wird aus Essigester umkrystallisiert. Ll. in CH_3OH , Chlf. Aceton, l. in warmem A., Essigester, Bzl. und Eg. Farblose, feine, in Büscheln vereinigte Nadeln aus Essigester. F. 165—166°. — *Chlorhydrat des Bis-(2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol)-p-dimethylamidophenylcarbinoleisenchlorids*, $C_{25}H_{30}O_2N_3Cl_4Fe$ (IV). Aus Verb. I durch Erhitzen in alkal. Lsg. mit $FeCl_3$, grüne Krystalle. U. Mk. braune Prismen. Ll. in W., daraus durch NaCl wieder fällbar, ll. in A., Aceton, Eg., weniger l. in Chlf. und Essigester, swl. in Ä., Bzl., PAe. Die Lsg. in Pyridin gibt mit Eg. und Chlf. keine Fällung. F. 255° unter Zers. Mit $(NH_4)_2S$ B. von FeS , mit H_2S erst nach 1 Stde. ein geringer schwarzer Nd. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat fällt sofort $Fe(OH)_3$ aus. Das rötlichbraune Filtrat gibt mit W. eine dunkelviolette krystallisierte Fällung von rotbraunen Würfeln und Prismen, wahrscheinlich ein Gemisch aus Farbbase und Fe-freiem Farbstoff. Sll. in A. mit violetter Farbe. ll. in W. mit rotbrauner Farbe, die beim Ansäuern in Violett umschlägt. Mit NaCl nicht aussalzbar. Wl. in KOH und NH_3 . Bei der Red. mit Na-Hydrosulfit wurde die Leukoverb. vom F. 161° erhalten. — *I-Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-dimethylamidophenylmethan*, $C_{17}H_{25}O_4N_2$ (II). B. analog wie I aus 2 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl und 3 g p-Dimethylamidobenzaldehyd. Aus Methylalkohol farblose, unregelmäßig begrenzte Blättchen vom F. 204—205°, die sich rötlich verfärben und rosa bis rote Lsgg. geben. Ll. in warmem A., Essigester, Bzl., Ä., Aceton, Eg., Chlf., wl. in W. — *Chlorhydrat des Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-dimethylamidophenylcarbinols-Eisenchloridkomplexsalz*, $C_{26}H_{34}O_4N_2Cl_4Fe$ (V). B. beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von II mit wss. $FeCl_3$. Haarfeine Nadeln, sehr hygroskopisch. Ll. in W., A., Aceton, Chlf., in Eg. mit violetter Farbe, weniger l. in Essigester, daraus in grünen Würfeln krystallisierend, swl. in Bzl., Ä. und PAe. Der aus Essigester erhaltene Fe-freie Farbstoff ist hygroskopisch. Ll. in W., A. und krystallisiert aus der wss. Lsg. nach Zusatz von NaCl. Bei der Red. mit Na-Hydrosulfit entsteht die Leukoverb. II. — *p-Bis-(2,5-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-dimethylamidophenylmethan* (III). 2 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol und 3 p-Dimethylamidobenzaldehyd werden in 50 ccm h. A. mit 1 ccm H_2SO_4 versetzt, die Fl. in 300 ccm W. gegossen, vom auskrystallisierenden überschüssigen Aldehyd abgesaugt, und das Filtrat mit NaOH alkal. gemacht. Das abgeschiedene Prod. schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 240°. — *Chlorhydrat des Bis-(2,5-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-dimethylamidophenylcarbinols-Eisenchloridkomplexsalz*, $C_{27}H_{34}O_4N_2Cl_4Fe$ (VI). B. aus III analog wie V. Rohprodd. rot, bei Reiben grün bis blau, u. Mk. kleine braune Prismen. Sll. in W., durch NaCl amorph fällbar. Ll. in Aceton, h. Essigester, Eg., A., weniger l. in Chlf., swl. in Bzl., Ä. und PAe. F. 228° (Zers.). — *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-triphenylmethan*, $C_{22}H_{25}ON$ (VII). 2,6 g Triphenylcarbinol und 1,4 g Dimethyl-3-acetylpyrrol werden in 10 ccm Eg. $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach dem Erkalten Abscheidung von farblosen feinen Krystallnadeln in Büscheln. F. 156°. Ll. in Chlf., Bzl., w. A., Essigester, Aceton, Eg. Swl. in W., Ä. und PAe. In konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe l. Beim Verd. mit W. fällt daraus amorphes Triphenylcarbinol, während die abgespaltene Pyrrolkomponente gel. bleibt. Auch in konz.

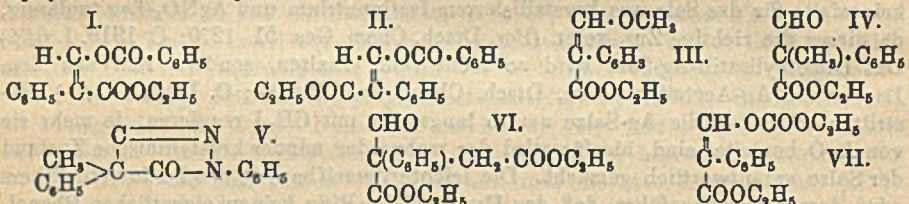
HNO₃ und in konz. HCl ist VII mit gelber Farbe l. Beim Kochen mit Eg. + HJ erfolgt Spaltung und Red. zu Triphenylmethan, welches beim Verd. mit W. ausfällt. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryltriphenylmethan, C₂₈H₂₇O₂N (VIII). Aus äquimolekularen Mengen Triphenylcarbinol und 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrol wie VII. Prismen aus A., F. 170°. Ll. in Chlf., Aceton, l. in w. Bzl. und Eg. weniger l. in Essigester, swl. in W., Ä. und PAe. Spaltet sich erst nach mehrstündigem Kochen mit 80%ig. H₂SO₄. Mit Eg. und HJ erfolgt reduktive Aufspaltung. — *p*-Dimethylamidophenyltriphenylmethan, C₂₇H₂₅N (IX). Aus Triphenylcarbinol und Dimethylanilin wie VII. Feine Nadeln. Sil. in Chlf. und Bzl., zl. in Essigester, Aceton und Eg., weniger l. in A., swl. in W., Ä. und PAe. F. 208°. In konz. H₂SO₄ erst beim Erwärmen mit gelber Farbe l., mit Eg. und HJ tritt keine Spaltung ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 77–93. 30/5. [21/3.] Wien, Univ.-Inst. für Med. Chem.) GUGGENHEIM.

Gustav Heller, *Über die Konstitution der Isatinsalze und das Isatol*. Erwidern auf die Abhandlungen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1221. 1257; C. 1921. III. 537. 541). Die Annahme der Existenz eines N-Na-Salzes des Isatins wird aufrecht erhalten und darauf verwiesen, daß α -Isatoäthylloxim ein blaues Alkali- u. blaues Ag-Salz gibt, ebenso das Isatindianil blaue Salze liefert. Ferner wird nach wie vor die Existenz eines N-Ag-Salzes des Isatins angenommen, Dimethylisatin gibt nur ein n. Ag-Salz, Dimethylisatinlactam dagegen keine Salze. Die Behauptung, die Ag-Salze seien durch AgO verunreinigt, ist keinesfalls für das Salz aus kristallisiertem Isatinnatrium und AgNO₃-Lsg. zulässig, da dieses die richtige Zus. zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1270; C. 1919. I. 643.) Das Dimethylisatin-Ag-Salz wird so nicht rein erhalten, sondern rein aus dem Lactam mit Ag-Acetatls. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 184; C. 1918. I. 543.) Bestritten wird, daß die Ag-Salze um so langsamer mit CH₃J reagieren, je mehr sie von AgO begleitet sind, hierfür wird der mehr oder minder kristallinische Zustand der Salze verantwortlich gemacht. Die leichte Verseifbarkeit des Isatinlactamäthers wird darauf zurückgeführt, daß das Hydroxyl im Ring keinen eigentlichen Phenolcharakter, sondern mehr den eines tertiären A. besitzt; dem entspricht, daß die Hydroxylform nicht zur Salz. neigt. Die Unterscheidung von HANTZSCH zwischen echten und Pseudosalzen nähert sich sehr der Auffassung der Salze als N-Salze nach Vf. Eine Verschiedenheit des Salzcharakters zwischen Ag- und Na-Salz wird für unwahrscheinlich gehalten, da das desmotrope Dimethylisatin aus beiden nicht erhalten wird. Hinsichtlich der Farbe dürfen die Ag-Salze mit den O-Alkyläthern nicht auf eine Stufe gestellt werden, sie sind grau, graurot bis violett und nicht rot bis braunrot. Die Behauptung der Existenz des Isatols wird aufrecht erhalten; daß es aus alkal. Lsg. nicht mehr rein ausfällt, beruht auf seiner Empfindlichkeit gegen Alkali. Entgegen HANTZSCH addiert es keinen HCl. Es ist nicht identisch mit dem Methylisatoid von BAEYER und ÖKONOMIDES. Als besonders charakteristisch und unterscheidend für beide wird angeführt: *Isatol*, F. 194,5°, rote, prismatische Krystalle oder Nadeln, aus Eg., l. in 2000 Teilen A., keine Rk. mit Phenylhydrazin; alkal. Lsg. gibt im Sonnenlicht keine Abscheidung. *Methylisatoid*; F. 226°, honiggelbe, vierseitige, wesentlich anders geformte Prismen, l. in 200 Teile A.; gibt ein kristallisiertes Phenylhydrazon, im Sonnenlicht B. von Anhydro- α -isatinanthranilid. F-Depression des Gemisches 3–6°. Die Identität der Ä. aus beiden mit Diazomethan ist nicht bewiesen. Isatol ist in sd. Eg. u. schm. Phenol trimolekular. Die frühere Formel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1274; C. 1919. I. 643) wird beibehalten. Methylisatoid ist entgegen HANTZSCH nicht identisch mit dem Äthylisatoid aus Isatinsilber und C₂H₅J. Bei Darst. des Isomethylisatoids (früher Isatinol) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1547; C. 1920. III. 666) scheint nach Verss. gemeinsam mit BENADE ein Säureüberschuß vermieden werden zu müssen;

es wurde bei tropfenweisem Zusatz von Eg. zu der alkal. Lsg. unter gutem Schütteln gerade bis zur Fällung erhalten. — Die 4 gut charakterisierten 5,7-Dimethylisatine, sowie ihre rein erhaltenen Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 437; C. 1919. I. 645) existieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2214—22. 15/10. [16/7.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

BENARY.

Wilhelm Wislicenus und Robert v. Schrötter, *Über die Isomerie der Formylphenylessigester. VI. Alkylierung des Formylphenylessigesters.* (V. vgl. WISLICENUS u. ERBE, LIEBIGS Ann. 421. 119; C. 1921. I. 147.) Während bei der Acylierung des Formylphenylessigesters früher (WISLICENUS, LIEBIGS Ann. 312. 45; C. 1900. II. 566) die beiden geometrisch isomeren O-Acylderivv. I. und II. erhalten worden waren, reagiert der Formylphenylessigester bei der Alkylierung als tautomere Verb. u. liefert strukturisomere Abkömmlinge einerseits der Enolform (III.) und andererseits der echten Aldoform (IV), und zwar meist beide nebeneinander. (Trennung durch fraktionierte Destillation.) Geometrisch isomere Formen des „Enoläthers“ (III.) wurde dagegen nicht beobachtet. Je niedriger die Temp. bei der Alkylierung ist, um so mehr Enoläther entsteht. Bei der Verseifung des Enoläthers entsteht HCOOH und Phenylessigsäure. Die Aldoform gibt bei der Verseifung mit Alkali HCOOH und α -Phenylpropionsäure („Säurespaltung“) mit sd. verd. H_2SO_4 , CO_2 und α -Phenylpropionaldehyd („Aldehydspaltung“). Die Enoläther lagern sich bei anhaltendem Erhitzen in die Aldoform um, und zwar „wandert“ C_6H_5 leichter als CH_3 .



Versuche. *Methoxymethylenphenylessigester*, $C_{13}H_{14}O_3$ (III.). Darst. am besten mit Dimethylsulfat und NaOH in der Kälte. Kp.₁₆ 173—175°, Prismen oder Nadeln aus Ä. oder PAe., F. 54—55°, addiert 2 Atome Br, doch wird das Br schon beim Eindunsten der Chlf.-Lsg. in der Kälte quantitativ wieder abgespalten. — α -*Formylphenylpropionsäureäthylester* (*Formylmethylphenylessigester*), $C_{13}H_{14}O_3$ (IV.). Darst. am besten aus Na-Formylphenylessigester u. CH_3J in sd. A. Öl von fruchtartigem Geruch, Kp.₁₆ 125—127°, verändert sich auch bei längerem Erhitzen über den Kp. nicht, färbt fuchsinschweifige Säure rotviolett. — *1,4-Diphenyl-4-methyl-5-pyrazolon*, $C_{16}H_{14}ON_2$ (V.). Aus beiden vorstehenden Verb. mit Phenylhydrazin bei 190°, gelbliche Prismen aus PAe., F. 57°. Der Enoläther scheint erst nach Umlagerung in die Aldoform mit Phenylhydrazin zu reagieren. — *Äthoxymethylenphenylessigester*, $C_{15}H_{16}O_3$ (analog III.), mit Diäthylsulfat, Öl, Kp.₁₂ 174—177°, lagert sich schon bei der Vakuumdest. teilweise um in α , β -*Formylphenylbuttersäureäthylester* (*Formyläthylphenylessigester*, $C_{18}H_{18}O_3$ (analog IV.), mit Na und C_2H_5J in sd. A., Öl, Kp.₁₂ 125—127°. Liefert mit alkoh. NaOH α -Phenylbuttersäure, Prismen, F. 42°, Kp. 270 bis 272°. — *Formylbenzylphenylessigester*, $C_{18}H_{18}O_3$ (analog IV.), mit Benzylchlorid in sd. A., ziemlich stark riechendes Öl, Kp.₁₇ 184—185°. Der wohl zuerst als Nebenprod. entstehende Enoläther lagert sich schon bei der ersten Dest. um. — α , α -*Formylphenylbernsteinsäureester*, $C_{15}H_{16}O_6$ (VI.), aus Formylphenylessigester, Na u. Bromessigester in sd. A., geruchloses Öl, Kp.₁₂ 203—205°. — *Carbäthoxymethylenphenylessigester*, $C_{14}H_{16}O_6$ (VII.), aus Na-Formylphenylessigester und Chlorkohlensäureester in k. Ä., Öl, Kp.₁₃ 199°. (LIEBIGS Ann. 424. 215—32. 14/7. Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

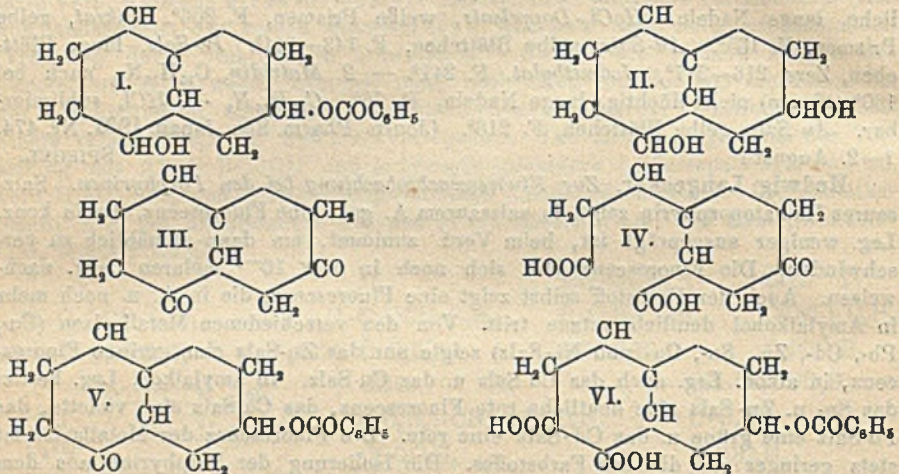
„Latex“, *Herstellung und Eigenschaften des Pyridins*. Zusammenfassender Bericht. (Chem. Trade Journ. 69. 272—73. 3/9.) BUGGE.

H. Kondo und S. Sato, *Über die Konstitution des Matrins*. I. Matrin, das Hauptalkaloid von *Sophora flavescens* Ait. (*S. angustifolia* S. et Z.), $C_{15}H_{24}ON_2$, ist eine einsäurige, tertiäre Base, deren eines N Atom mit einer Carboxylgruppe einen Lactamring bildet und durch Verseifen mit Alkali unter B. von Matrin säure in eine NH-Gruppe übergeht. Bei Dest. mit Zinkstaub, Auffangen in HCl und Dest. unter Zusatz von Alkali mit W.-Dampf blieb vom ersten Destillat *Matrin säure* neben schwarzem Harz zurück, während im wes. Destillat ein eigentümlich riechendes farbloses Öl schwimmt. Aus diesem wurde über die $HgCl_2$ -Doppelsalze ein Basengemisch gewonnen, aus dem durch Dest. im Vakuum zwei Basen isoliert wurden: 1. Base $C_{10}H_8N$, Kp₇₆₀ 188—189°, Kp₁₉ 87°. *HCl-Salz*, zerfließliche, lange Nadeln. *HgCl₂-Doppelsalz*, weiße Prismen, F. 206°. *Pikrat*, gelbe Prismen, F. 165°. *Au-Salz*, gelbe Blättchen, F. 143—144°. *Pt-Salz*, lange Blättchen, Zers. 216—217°, *Jodmethylat*, F. 241°. — 2. *Matridin*, $C_{15}H_{16}N_2$, auch bei 160° (19 mm) nicht flüchtig, lange Nadeln, F. 76°. $C_{15}H_{20}N_2 \cdot 2 HCl$, sublimierbar. *Au-Salz*, gelbe Blättchen, F. 216°. (Journ. Pharm. Soc. Japan, 1921. Nr. 474. 1—2. August) SPIEGEL.

Hedwig Langecker, *Zur Fluoreszenzbeobachtung bei den Porphyrinen*. Salzsäures Hämatorporphyrin zeigt, in salzsäurem A. gel., eine Fluoreszenz, die in konz. Lsg. weniger ausgeprägt ist, beim Verd. zunimmt, um dann allmählich zu verschwinden. Die Fluoreszenz läßt sich noch in 5×10^{-8} molaren Lsgg. nachweisen. Auch der Farbstoff selbst zeigt eine Fluoreszenz, die in A. u. noch mehr in Amylalkohol deutlich zutage tritt. Von den verschiedenen Metallsalzen (Cu-, Pb-, Cd-, Zn-, Sn-, Co- und Ni-Salz) zeigte nur das Zn-Salz eine geringe Fluoreszenz, in alkoh. Lsg. auch das Cd Salz u. das Cu-Salz. In Amylalkoh. Lsg. besitzt das Sn- u. Zn-Salz eine deutliche rote Fluoreszenz, das Cu-Salz eine violette, das Pb-Salz eine grüne u. das Cd-Salz eine rote. Die Fluoreszenz der Metallsalze ist stets geringer als die des Farbstoffes. Die Isolierung der Porphyrine aus dem Harn erfolgte nach der Methode von GARROD. 1 l Harn wurde mit 200 ccm n. NaOH versetzt, und der die Porphyrine enthaltende Nd. mit W. ausgewaschen. Die daraus mit alkoh. HCl dargestellten Extrakte wurden erst spektroskopisch, dann auf Fluoreszenz geprüft. Von 70 untersuchten Fällen zeigte die Hälfte ein Porphyrinspektrum, während nur in 5 Fällen keine Fluoreszenz bemerkbar war. Die Fluoreszenz war bald blaugrün, bald mehr gelb. Eine rote Fluoreszenz konnte nicht beobachtet werden. Durch Feststellung des Verdünnungsgrades, bis zu welchem noch Fluoreszenz auftrat, konnten quantitative Anhaltspunkte gewonnen werden. Reich an Porphyrin erwiesen sich mehrere Fälle von Phthisis, Fälle von akuter Nephritis, 3 Fälle von Leberaffektionen, Rheumatismus und 3 Fälle von Conjunctivitis vernalis; besonders reich ein Fall von hämolytischen Ikterus. Der Nachweis des Porphyrins im Serum mittels Fluoreszenzphänomen erscheint aussichtslos. Verss. zur Isolierung von Porphyrinen aus großen Mengen Harn erzielten kein befriedigendes Ergebnis. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 1—8. 30/5. [4/4.] Prag, Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Windaus und H. Lüders, *Die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Cholesterin*. Beim Vers., das von LIFSCHÜTZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 254; C. 1921. III. 1127) beschriebene *Metacholesterin* durch Oxydation von Cholesterin mit Benzoylsuperoxyd darzustellen, erhielten Vf. neben viel unverändertem Ausgangsmaterial als wesentliches Reaktionsprodukt den Cholestan-4,7 diolbenzoesäureester (I.). F. 186°. Dieser ließ sich zunächst in Form eines isomorphen Gemisches oder einer lockeren Verb. mit Cholesterin vom F. 106—110° isolieren, das sich durch das verschiedene Verh. der Komponenten gegenüber Digitonin — nur das Cholesterin lieferte eine unl.

Verb. — trennen ließ. Andererseits erhält man beim Umkrystallisieren einer künstlichen Mischung von 2 Teilen Cholesterin u. 1 Teil Cholestandiolmonobenzoessäureester aus Essigester einheitlich aussehende Nadeln vom F. 106—110°. Aus dem Cholestandiolmonobenzoessäureester konnte der Cholestandiolessigsäurebenzoessäureester und der Cholestandiol-4,7-dibenzoessäureester dargestellt werden. Mit CrO_3 bildet sich ein krystallisiertes Keton (V.) vom F. 187° und eine Säure (VI.) vom F. 270°. Mit KOH entsteht neben Benzoessäure *Cholestan-4,7-diol* (II), das in Cholestan-4,7-dion (III.) und in die Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5$ (IV.) übergeführt wurde. Ein Beweis für den Eintritt der Benzoylgruppe in der 7-Stellung des Ringes 2 ergibt sich aus der Tatsache, daß das Keton (V.) nicht identisch ist mit dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3754; C. 1903. II. 1417) dargestellten Cholestan-7-on-4-olbenzoessäureester.



Isomorphes Gemisch aus Cholesterin und Cholestandiolmonobenzoessäureester. Das nach dem Kochen von Cholesterin und Benzoylperoxyd mit KOH in alkoh. Lsg. erhaltene Reaktionsprod. wird in W. gegossen, ausgeäthert, der Ä. abgedampft, der Rückstand aus CH_2O , dann aus A. und schließlich aus Essigester umkrystallisiert. Lange Nadeln, F. 106—110° (Ausbeute 45—50%), ll. in Ä., wl. in CH_2OH u. Essigester. Aus der Mutterlauge krystallisiert unreines Cholesterin vom F. 138—139°. *Cholestandiol-7 monobenzoessäureester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$, (I.) findet sich in der alkoh. Mutterlauge des mit Digitonin ausgefällten isomorphen Gemisches. Die Mutterlauge wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit W. verd. und mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. abdestilliert, aus A. und CH_3OH umkrystallisiert. Lange Nadeln, F. 186°, wl. in k. PAe. und k. A., ll. in Ä., Essigester und Aceton. Beim Kochen mit 10% ig. alkoh. KOH erfolgt Verseifung unter B. von *Cholestan-4,7-diol* (II), schmale Blättchen vom F. 215° aus A., durch seine bekannten Oxydationsprod. (Keton vom F. 170°, Säure vom F. 216°), sowie durch das Acetat vom F. 107° charakterisiert. — *Cholestandiolessigsäurebenzoessäureester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_4$, aus I. mit Essigsäureanhydrid. Lange Nadeln aus A., F. 154°, ll. in Aceton und Ä., Essigester, wl. in A. — *Cholestandioldibenzoessäureester*, spießförmige Krystalle aus Essigester, F. 211—212°, wl. in A. und Ä. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH wurde ebenfalls Cholestandiol erhalten. *Cholestan-4-on-7-olbenzoessäureester* (V.). B. bei der Oxydation von I. in Eg. neben VI. Der neutrale Anteil des Oxydationsprod. lieferte aus h. A. kleine Krystalle vom F. 187°. Der saure Anteil bestand aus der Säure IV. Aus verd. Essigsäure Rosetten feiner Nadelchen, F. 270° (Zers.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 257—69. 30/7. [12/5.] Göttingen, Chem. Univ.-Lab.) GUGGENHEIM.

Hans Fischer und Hermann Barrenscheen, Über Azofarbstoffe des Bilirubins, (I. vorläufige Mitteilung.) In den bisher ausgeführten Unterss. über die EHRlich'sche Azork. des Bilirubins (vgl. ORNDORF und TEEPLE, Amer. Chem. Journ. 33. 215; C. 1915. I. 1253) war unentschieden geblieben, ob es sich wirklich um Azofarbstoffe oder um Diazoaminoverbb. handelt. Der erstere Fall würde auf das Vorhandensein von freien Methingruppen im Bilirubin hindeuten. Die mit Diazobenzolsulfosäure entstehenden Farbstoffe konnten als Ba-Salze kristallisiert erhalten werden. Da ihre Reinigung auf Schwierigkeiten stieß, wurde die Spaltung mit Diazobenzolchlorid ausgeführt, wobei nebeneinander ein Monazo- und Disazofarbstoff entsteht. Durch den Eintritt der Azoreste erhält das Bilirubin die Fähigkeit zur B. von komplexen Salzen, was wahrscheinlich mit der stärkeren Basizität im Zusammenhang steht und auf die enge Verwandtschaft zu dem Blutfarbstoff hinweist. Durch Na-Hydrosulfit werden die Azofarbstoffe in alkal. Lsg. leicht reduziert. Aus der zur Trockne verdampften Reduktionsfl. konnte mit salzsaurem Methylalkohol eine kristallisierende Verb. extrahiert werden. — *Verss. mit Diazobenzosulfosäure.* 0,1 g Bilirubin wurden in 100 ccm Chlf. gel. und nach Zusatz von 250 ccm A. mit 0,2 g in W. gel. Diazobenzosulfosäure geschüttelt, teils bei stark saurer Rk. (Zusatz von 10 ccm 25%ig. HCl), teils bei neutraler. Nach 1 Stde. wurde die alkoh. Lsg. mit viel W. versetzt, wobei ein Teil des Farbstoffes mit dem Chlf. abgeschieden wurde, der Rest konnte aus der wss. Lsg. mit Amylalkohol oder Chlf. ausgezogen werden. Unveränderte Diazobenzosulfosäure wurde aus der Chlf.-Lsg. mit W. ausgeschüttelt. Den Farbstoff bringt man aus dem Chlf. mit 0,5 g NaHCO₃ in wss. Lsg., wobei ungekuppeltes Bilirubin im Chlf. zurückbleibt. Aus der NaHCO₃-Lsg. fällt der Farbstoff beim Ansäuern mit HCl oder NaCl in neutraler Lsg.: Er zeigt grünrote Fluoreszenz, ist ll. in W., unl. in verd. Essigsäure. In A. und Amylalkohol mit roter Farbe l. Aus A. durch Essigester in amorphen Flocken fällbar, ll. in Pyridin mit roter Farbe. Spektroskopisch zeigt sich eine gleichmäßige Absorption vom Grün an. Beim Ansäuern der wss. Lsg. schlägt die Farbe in Blauviolett um. Aus der wss. Lsg. scheidet sich nach Zusatz von NH₃ und BaCl₂ das Ba-Salz in mkr. Nadeln ab. Die ausgeführte Mikroanalyse stimmte am ehesten auf ein Ba-Salz einer Diazoverb., welche jedoch nicht einheitlich war. Auch in NaOH- und NH₃-alkal., alkoh. Bilirubinlag. konnte die Kupplung mit Diazobenzolchlorid ausgeführt werden, ein Teil des Bilirubins entgeht jedoch der Kupplung wegen Zers. der Diazoverb. — *Verss. mit Diazobenzolchlorid.* Die Kupplung des Bilirubins erfolgte in Chlf.-A.-Lsg. mit einer wss. 2- bis 8-fach molaren Lsg. von Diazobenzolchlorid. Durch Zugabe von W. scheidet sich das Chlf. ab und nimmt den gebildeten roten Farbstoff mit. Das Chlf. wird mit W. gewaschen, im Vakuum abgedampft, der Rückstand in h. A. gel. und filtriert. Der auskristallisierende Farbstoff ist ein Gemenge von Monazo- und Disazoverb., das sich auf Grund der leichteren Löslichkeit der *Monoazoverb.*, C₃₃H₃₃N₄O₆(N₂C₆H₅), durch fraktioniertes Ausziehen mit A. trennen läßt. Der *Disazofarbstoff*, C₃₃H₃₄N₄O₆(C₆H₅N₂)₂, konnte rein erhalten werden. Aus Chlf. kristallisiert das Gemisch der Farbstoffe in einer mkr., anscheinend einheitlichen M. von schlanken geraden Prismen. Aus A. kristallisiert der Monazofarbstoff in kleinen braunen Prismen, der Disazofarbstoff monoklin, makroskopisch, schwarzrot mit fuchsinartigem Metallglanz. Kein F. bis 280°. Unl. in W. und verd. Säuren. Mit konz. HCl oder H₂SO₄ blauviolett l., in Eg. mit roter Farbe ll., in Pyridin mit braunroter, in verd. NaOH mit rotvioletter Farbe l., in konz. unl., all. in NH₃. Die neutrale Lsg. zeigt eine im Grün beginnende Verdunklung ohne Absorptionsstreifen. — *Cu-Salze* entstehen bei der Einw. von Cu-Acetat auf die in Eg. gel. Farbstoffe und werden aus der blauvioletten Lsg. durch Verd. mit W. abgeschieden. Blauviolettes Pulver, durch Ausziehen mit Chlf. in eine rotviolette, blauviolette

und rein blaue Fraktion teilbar. Die rotviolette Fraktion krystallisiert in drusigen Warzenchen aus länglichen Prismen. Die blaue in Rhomboedern von der Zus. $C_{23}H_{33}N_4O_6Cu$. Ein Teil des Farbstoffsalzes ist in Chlf. unl., dagegen in Pyridin mit tiefgruner Farbe l. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 94—104. 30/5. [11/4.] Wien, Med.-Chem. Inst)

GUGGENHEIM.

Herbert Onslow, *Über die Beständigkeit des Tryptophans bei der Barythydrolyse*. Wenn Caseinogen in saurer Lsg. hydrolysiert wird, wird Tryptophan rasch zerstört. Reines Tryptophan ist beim Kochen in saurer Lsg. viel beständiger. Tryptophan allein wird von allen Alkalien rasch zerstört, aber in höherem Grade von NaOH und Na_2CO_3 als von $Ba(OH)_2$. Bei der Hydrolyse von Caseinogen mit NaOH wird Tryptophan rasch zerstört, aber bei der Hydrolyse mit dem zweiwertigen $Ba(OH)_2$ ist es ziemlich stabil. Die Zerstörung des Tryptophans kann durch den Zusatz krystallinischer Aminosäuren zu einem hohen Grade verhütet werden. *Histidin* ist ziemlich stabil beim Kochen mit $Ba(OH)_2$. Es wird in saurer Lsg. durch $HgSO_4$ nur in hohen Konz. gefällt, aber in Ggw. anderer Aminosäuren noch in Konz. bis zu 0,02% in 7%ig. $HgSO_4$. Gelatine und Zein liefern bei der Barythydrolyse nur Spuren von N im H_2SO_4 -Nd. Nach Zusatz reinen Tryptophans zur Gelatine entspricht der Gesamt N des $HgSO_4$ -Nd. dem zugesetzten Tryptophan. (Biochemical Journ. 15. 383—91. [22/4.] Cambridge, Biochem. Lab.) ARON.

E. Biochemie.

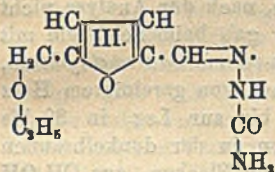
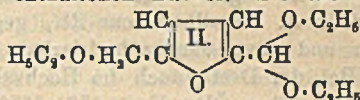
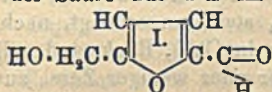
1. Pflanzenchemie.

M. O. Forster, *Das Laboratorium des lebenden Organismus*. Vf. behandelt u. a. die Pflanzenalkaloide, die Nucleinsäuren, Chlorophyll und Hämoglobin, die Antocyane, die Farbstoffe der Blumen und Früchte, mikrobiochemische Probleme, Photosynthese. (Chem. Trade Journ. 69. 304—7. 10/9.) BUGGE.

W. H. Peterson und Helen Churchill, *Der Kohlenhydratgehalt der Schiffsbohne*. Der Stärkegehalt der Bohne schwankt von Jahr zu Jahr und belief sich für eine Probe der Ernte von 1917 auf 35,2%, für eine Probe der Ernte von 1919 auf 50,54%. An Pentosanen wurden 8,37% gefunden, an Galaktanen 1,33%, Dextrin 3,71%, Hemicellulose 0,83%, Cellulose 3,11%. Der Aufschluß der Leguminosen mit Malzdiastase hängt stark von der Korngröße ab und wird bei sehr feiner Körnung nach etwa 10 Stdn. vollständig. Der nicht gel. Anteil gibt trotzdem noch eine positive Jodrk., die möglicherweise von anderen Substanzen herrührt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1180—85. Mai 1921. [10/8. 1920]. Lab. für Agrikulturchemie der Univ. Wisconsin.) OHLE.

Hartwig Franzen und Eugen Schuhmacher, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. 14. Mitteilung. *Über die durch Bleiacetat fällbaren Säuren der Johannisbeeren (Ribes rubrum)*. (Vgl. FRANZEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 301; C. 1921. III. 112.) In den Johannisbeeren sind große Mengen Citronensäure und kleine Mengen Äpfelsäure enthalten, von ersterer etwa 47-mal so viel als von der letzteren. Weinsäure ist nicht oder nur in Spuren vorhanden, ebenso Säuren, deren Ester höher sieden als Citronen- und Apfelsureester. — Aus 42 kg Presaft von 100 kg Johannisbeeren wurden über die Pb-Salze 1700 g Rohsäure isoliert, welche mit 2,5%ig. HCl haltigem, absol. A. verestert, mit A. ausgeschüttelt, getrocknet u. im Vakuum bis 171° fraktioniert wurden. Beim Aufbewahren färben sich einige zuerst farblose Fraktionen gelblich bis dunkelbraun. Die höheren Fraktionen von 125 g an behielten ihre ursprüngliche gelbe Farbe. Diese Farbänderung steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit einem Gehalt an ungesättigten Verbb., welche Br in Chlf. sehr rasch entfärben. Eine Best. der VZ. war nicht möglich, weil sich die Ester mit Alkali unter Dunkelfärbung zersetzten. In einzelnen Fraktionen,

namentlich den niedrigeren, sind carbonylhaltige Körper vorhanden, welche mit Semicarbazid und Phenylhydrazin unter B. von krystallisierten oder öligen Semicarbazonen und Phenylhydrazonen reagierten. Aus dem zwischen 85 und 95° sd. Teil wurde ein Phenylhydrazon vom F. 105–107° isoliert, das wahrscheinlich identisch ist mit *Lävulinsäureäthylesterphenylhydrazon*. Das entsprechende Semicarbazon krystallisierte aus Bzl. in glänzenden Blättchen vom F. 150–153°. Aus den zwischen 107,5 u. 122,5° sd. Anteilen wurde ein Semicarbazon, $C_9H_{11}O_3N_3$, isoliert, welches aus h. A. als mikrokristallines Pulver vom F. 163–164° erhalten wurde. Es handelt sich offenbar um das Semicarbazon des *Äthoxymethylfurfurols* (III). Die Lävulinsäure und das Äthoxymethylfurfurol sind Kunstprodd., entstanden durch Einw. der Säure auf den im Fruchtsaft enthaltenen Zucker. Sie entstehen in



gleicher Weise, wenn man Glucose mit 2,5%ig., alkoh. HCl kocht. Das Äthoxymethylfurfurol (III) entsteht aus seinem Acetal (II), und dieses seinerseits aus dem Oxymethylfurfurol (I). Aus den Fraktionen von 125–145° konnte das *Äpfelsäuredihydrazid* isoliert werden. Die Fraktion zwischen 145–155° enthielt höchstens nur Spuren Weinsäurediäthylester. Der höher als 160° sd.

Anteil bestand aus Citronensäuretriäthylester. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 9–37. 30/5. [19/4.] Karlsruhe, Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Hartwig Franzen und Emmi Stern, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. 15. Mitteilung. *Über das Vorkommen von Äthylidenmilchsäure in den Blättern der Himbeere (Rubus idaeus)*. (14. Mitt. vgl. FRANZEN u. SCHUHMACHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 9; vorst. Ref.) In den Blättern der Himbeere kommen reichliche Mengen Äthylidenmilchsäure vor. Zur Isolierung wurde der wss. Extrakt mit neutralem und mit basischem Pb-Acetat ausgefällt, das Filtrat entbleit und konz. Die ausgeschiedene Krystallmasse enthielt 16,61% alkal. Asche, frei von Carbonaten und Fe, mit Spuren Na und K, etwas Ca und Mn, Spuren P_2O_5 und reichlich Mg. Es lag fast reines Mg-Lactat vor. Zur Identifizierung wurde dasselbe über die freie Säure in das Zn-Salz übergeführt. Zur eindeutigen Charakterisierung kleiner Mengen Milchsäure erwies sich auch die *Benzylidenverb. des Milchsäurephenylhydrazins* geeignet. Aus A. feine farblose Nadelchen, F. 158–159°. Eine kritische Durchsicht der einschlägigen Arbeiten ergab, daß Milchsäure außer in den Himbeerblättern nur noch im Mohn (Opium), Ricinus (gekeimter Samen) und der Sisalagave (Blätter), vielleicht auch in der Tamarinde (Frucht) sicher nachgewiesen wurde. Die übrigen angegebenen Vorkommnisse sind wegen ungenügender Charakterisierung der Säure oder wegen Verdacht der Milchsäuregärung zu streichen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 270–83. 30/7. [1/6.] Karlsruhe, Chem. Inst. der techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

W. Borsche und A. Roth, Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, II. Über das Kawaharz. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2902; C. 1914. II. 1403.) Vff. untersuchten das Kawaharz näher, das zu ca. 5% beim Ausziehen der Kawastrauchwurzel (*Piper methysticum*) neben Methysticin und Yanganonin erhalten wird. Beim Kochen des Harzes resultierte ein schön krystallisiertes Na-Salz einer ungesättigten Säure, Kawasäure benannt, die bei der Dest. unter vermindertem Druck unter CO_2 -Verlust Cinnamalaceton, $C_6H_5CH:CH:CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, lieferte. Danach konnte in der Kawasäure α -Cinnamalacetessigsäure, $C_6H_5CH:CH:CH:CH:CO \cdot CH_3$ oder γ -Cinnamalacetessigsäure, $C_6H_5CH:CH:CH:CH:CO \cdot CH_3$,

COOH, vorliegen. Letzteres ist wahrscheinlich, da es nicht gelang, aus dem α -Cinnamalacetessigester (KNÖVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 734; C. 98. I. 1099) durch Verseifung ein kristallisiertes Na-Salz, oder durch Red. u. Verseifung Tetrahydrokawasäure zu gewinnen; Verss. zur Synthese der γ -Cinnamalacetessigsäure oder der ω -Phenyl-n-valeriansäure sind noch nicht abgeschlossen. Die Kawasäure ist der Hauptbestandteil des Kawabarzes, darin zu mindestens 70—75%. Sie ist darin nicht als Methyl ester enthalten, da bei der Verseifung kein CH_3OH nachweisbar ist. Vff. glauben daher, daß das Harz aus irgend einer komplizierten Verb. besteht. — Reinigen des Rohprod., zähfl. dunkelbraunen Sirups, durch Lösen in Ä. (0—9% *Methysticin* ungel.), Ausschütteln mit 3% NaOH, dann mit verd. H_2SO_4 . Gereinigtes Harz gab in A. oder Ä. mit FeCl_3 tiefrotbraune Färbung, mit Semicarbazid in A. unvollkommene Rk., gegen KMnO_4 stark ungesättigt, nach PAAL langsam und unvollständig hydrierbar; addiert Br in CHCl_3 , Rückstand gelblicher Lack. Bei der Dest., auch im Hochvakuum, mehr oder weniger Zers., zum Teil Dest. eines gelben Öles, $K_{p,15}$ 150—155° der Hauptmenge, nach der Analyse nicht einheitlich; wurde von 10% NaOH nicht merklich gel., gab beim Schütteln mit W. und Pd Kolloid in CH_3OH reichlich ω -Phenyl-n-valeriansäuremethylketon, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. — *Kawasäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_8$, beim Erwärmen von gereinigtem Harz mit 8facher Menge 10% NaOH auf dem Wasserbade, bis zur Lsg. in 30 bis 40 Minuten. Beim Erkalten gelbe, schimmernde Blättchen in der dunkelbraunen Fl.; aus dem Na-Salz in W. mit verd. HCl gelblich weiße Flocken, aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 164—165° unter Zers., zers. sich sehr leicht in CO_2 u. dunkelgelbes Harz, das bei der Dest. reichlich *Cinnamalacetone* gibt. — Rohe Kawasäure gab bei der katalytischen Red. in Eg. ω -Phenylvaleriansäuremethylketon. *Semicarbazon* von letzterem, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, aus CH_3OH weiße Blättchen, F. 140—142°. *Tetrahydrokawasäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$, bei der Red. von Natriumkawat mit kolloidalem Öl nach PAAL in W. Aus CH_3OH körnig vereinigte Blättchen, F. unscharf über 90° unter Zers. (nicht ganz rein), gab bei der Dest. glatt ω -Phenyl-n-valeriansäuremethylketon. — α -Cinnamalacetessigester gibt bei der katalytischen Red. in A. α -Acetyl- ω -phenyl-n-valeriansäureäthylester, Öl, $K_{p,15}$ 185—187°, dieser geht beim Stehen mit 10% NaOH und Ansäuern mit verd. HCl in ω -Phenyl-n-valeriansäuremethylketon über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2229—35. 15/10. [30/7]. Göttingen, Chem. Inst. der Univ.)

BENARY.

D. H. Wester, *Über Anthoxanthine und Anthocyanine*. In einem Vortrage werden die neueren Forschungsergebnisse über die wichtigsten Blütenfarbstoffe wiedergegeben unter besonderem Hinweis auf die verschiedenen Arbeiten von WILLSTÄTTER u. auf das Buch von M. WHELDAL (The anthocyanin pigments of plants, Cambridge 1916). (Chem. Weekblad 18. 568—71. 8/10. 1921. [1920].) GROSZFELD.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen über Saponine*. 4. Mitteilung. *Die Saponine der Fruchtkerne von Pseudophoenix vinifera Beccari und ihre Magnesium- und Calciumsalze*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 76. 335; C. 1916. II. 911.) Die Saponine wurden in folgender Weise gewonnen: Die entfetteten u. gepulverten Fruchtkerne werden mit 95%ig. A. extrahiert, der Auszug konz. u. mit Ä. gefällt. Der in W. gel. Nd. wurde 14 mal je 2 Tage lang dialysiert. Das Dialysat hinterließ beim Eindampfen einen Rückstand, der mit A. aufgenommen und mit Ä. gefällt wurde. Ausbeute 0,5% des angewandten entfetteten Fruchtkernpulvers. Die Saponine bilden eine hygroskopische Masse, ll. in W. und CH_3OH , etwas schwerer l. in k. A. Bei nochmaliger Behandlung des Extraktionsgutes mit 50% A. kann man ihm noch einen Saponinanteil entziehen, der aschenreicher ist als der erste, jedoch im wesentlichen mit ihm identisch ist. Das nach diesem Verf. erhaltene Prod. ist ein Gemisch der freien Saponine mit ihren Ca- und Mg-Salzen. Eine exakte Trennung der 3 Bestandteile konnte nicht durchgeführt werden. Die Saponine werden weder von

neutralem, noch von basischem Pb-Acetat gefällt, geben jedoch mit dem letztgenannten Reagens in Ggw. von NH_3 einen reichlichen Nd. — Die Hydrolyse wurde mittels 5%ig. alkoh. wss. H_2SO_4 -Lsg. zum Schluß mit einer 4%ig. wss.-alkoh. HCl-Lsg. ausgeführt und ging nur langsam zu Ende. Die quantitative Analyse der Saponine ergab folgende Zus.:

	Methylpentosen		Hexosen			
Wasser	Asche	(Rhamnose)	(Fructose)	d-Galaktose	Sapogenine	Summa
11	1	24,4	19	1,5	40,15	97,05%

Der Verlust von ca. 3% wird auf unvollständige Hydrolyse, bezw. auf geringe Zers. zurückgeführt. *Pentosen, Fucose, Glucose, d-Mannose, Glucuronsäure* und ihre Isomeren fehlen vollständig. Es gelang dem Vf., 2 krystallinische Sapogenine zu fassen. *Sapogenin α* zeichnet sich durch Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aus. Nur in sd. Nitrobenzol löst es sich etwas, färbt sich jedoch braun. Es schm. noch nicht bei 328° , gibt bei der Zinkstaubdest. eine flüchtige Substanz von terpenartigem Geruch, aber nicht die Cholestolrk. von LIEBERMANN. Mit konz. H_2SO_4 färbt es sich leicht violett. — *Sapogenin β* von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ schm. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 70%ig. A. bei $215-216^\circ$. Vf. schlägt dafür den Namen *Pseudophoenigenin* vor. Es ist den Phytosterinen mindestens nahe verwandt. Es gibt die Rkk. von LIEBERMANN, SALKOWSKY und HESSE und von TSCHUGAJEW. Mit H_2SO_4 färbt es sich gelbbraun, dann rotviolett, schließlich blau. Bei der Zinkstaubdest. entwickelt es terpenartig riechende Dämpfe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 542—52. 15/9—1/10. [17/6.] Utrecht.) OHLE.

Th. Tholin, Über die Thermostabilität des Coenzym und seine Abscheidung von Hefevitamin B. Die Temperaturempfindlichkeit eines definierten Coenzym wurde durch Erhitzen auf bestimmte Temp. bei konstanter Acidität und nachherige Prüfung auf ausgewaschene coenzymfreie Trockenhefe untersucht. Bei 96° und der Acidität $\text{pH} = 5,6$ wird in 1 Stde. das Coenzym zur Hälfte inaktiviert, bei 100° in 37 Minuten. Außer dem Coenzym befindet sich in den wss. Hefeextrakten noch ein gärungsbeschleunigendes Prinzip, das bei $100, 107$ und 127° beständig ist und sich analog verhält wie ein aus Weißkohl dargestelltes antineuritisches Vitamin. Auf Grund der verschiedenen Thermostabilität lassen sich in Hefeextrakten Coenzym und Vitamin trennen. Um ein coenzymfreies Hefepräparat zu erhalten, wurde eine gesiebte und getrocknete Unterhefe mit W. ausgewaschen. Zur *Darst. des Coenzym* wurden 150 g gepulverte Trockenhefe mit 300 ccm W. aufgeschlämmt, in 1200 ccm sd. W. gegossen, nach 2 Minuten filtriert, das Filtrat im Vakuum bei 25° auf 50 ccm eingedampft und mit 50 ccm A. versetzt. Der entstehende weiße Nd. besteht aus Eiweißstoffen, Kohlenhydraten und Phosphaten und ist coenzymfrei. Im Filtrat entsteht nach Zusatz von 300 ccm Aceton ein zäher gelber Nd., der fast alles Coenzym enthält und durch Verrühren mit absol. A. pulverig wird. Im Filtrat ist nur wenig Coenzym enthalten. Das Coenzympräparat ist hellgelb, ll. in W. und reagiert schwach sauer. pH von 0,25 g in 20 ccm W. = 5,6. Aschengehalt 26,3%, $\text{P}_2\text{O}_5 = 14\%$. Mit Pb-Acetat entsteht eine starke Fällung. Das Coenzym bleibt gel. und kann durch Aceton wieder gefällt werden. Es enthält dann 13,9% Asche, 6,1% P_2O_5 und 4,75% N. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Coenzym um einen Kohlensäureester. Eine Identität mit dem Kohlenhydratdiphosphorsäureester $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ liegt wahrscheinlich nicht vor, da ein Osazon nicht erhalten werden konnte, und da das Präparat weder direkt, noch nach Hydrolyse mit verd. Säure FEHLINGSche Lsg. reduzierte. Zur Darst. des bei den Verss. verwendeten Vitaminpräparates wurden 300 g Weißkohl mit 1200 g W. 48 Stdn. extrahiert, 45 Minuten auf 100° erhitzt und im Vakuum konz., bis 5 ccm 0,223 g Trockengewicht zeigten. Die Lsg. wird mit 1 Tle. A. und das Filtrat mit 6 Tln. Aceton gefällt, und der Nd. wie das Coenzym

behandelt. Er zeigte jedoch im Gärvers. keine Coenzymeigenschaften. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 235—56. 30/7. [10/4.] Stockholm, Chem. Lab. d. Hochschule.) GU.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Marc Bridel, *Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die bei der Einwirkung der β -Galaktosidase auf die Lösung der Galaktose in Propylalkohol erhaltenen Ergebnisse*. Die von O. BAILLY (C. r. d. l'Acad. des sciences 185. 248; C. 1917. II. 448) für den Fall der Einw. des Emulsins auf die Lsgg. der Glucose in verschieden verd. CH_3OH aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Formeln wendet Vf. auf die von ihm untersuchte Einw. des Emulsins auf die Lsgg. der Galaktose in Propylalkohol von verschiedenem Gehalt an W. an (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1130; C. 1920. III. 957). Berechnet man die Gleichgewichtskonstante mittels der mit 35%ig. Propylalkohol erhaltenen Versuchsergebnisse, so ergeben sich für alle verdünnteren Alkohole zu kleine, für die konzentrierten Propylalkohole dagegen viel zu große Werte. Vf. schließt daraus, daß in den Lsgg. der Galaktose in 35%ig. und stärkerem Propylalkohol das Gleichgewicht nicht erreicht worden ist, und daß dazu viele Monate, vielleicht Jahre erforderlich sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1288—91. [23/5.*]) BÖTTGER.

H. v. Euler und O. Svanberg, *Über die Charakterisierung von Amylaselösungen*. Berichtigung eines Fehlers in der früheren Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 193; C. 1921. III. 113), der im Referat nicht enthalten ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 179. 15/6. [11/5.]) GUGGENHEIM.

A. Sordelli und B. Wernicke, *Untersuchungen über die Oligodynamie, Aktivierung von Wasser durch Kupfer*. Es wurde W., das im H_2 -Strom destilliert war, unter Ausschluß der Luft mit Cu oder CuO in Atmosphäre von H_2 , O_2 , CO_2 oder Luft in Berührung gelassen, dann bzgl. seiner baktericiden Wrkg. auf Paratyphus A-Bacillen und auf seinen Cu-Gehalt geprüft. Stets ergab sich Parallelismus zwischen beiden. H_2 ist unwirksam, mit O_2 „aktiviert“ sich das W. nur, wenn auch CO_2 oder eine andere Säure zugegen ist. (C. r. soc. de biologie 85. 317—18. 9/7. [12/5.*] Buenos-Aires, Dép. nation. d'Hygiène.) SPIEGEL.

Richard Willstätter und Werner Steibelt, *Über die Verschiedenheit von Maltase und α -Glucosidase*. III. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 157; C. 1921. IV. 980) Der Quotient, Zeitwert für α Glucosidase : Zeitwert für Maltase, schwankt bei verschiedenen Brauereihefen zwischen 7,7 und 0,9. Diese Inkonstanz der Vergleichszeitwerte ist ein Beweis, daß Methylglucosidase und Maltase nicht identisch sein können. Auch bei einer einzigen Hefeprobe ist dieses Verhältnis leicht veränderlich. Beim Ruhen der Hefe bei niedriger Temp. wächst bald der Gehalt an Maltase, bald der an Glucosidase, so daß bei 1—3-tägigem Lagern der Quotient z. B. von 5,9 in 3,3 oder von 3,0 in 5,9 übergeht. Auch bei der Darst. von Hefeauszügen verschiebt sich das Verhältnis der beiden Zeitwerte. Die Hefe bildet also für die Hydrolyse zusammengesetzter Zucker eine größere Anzahl besonderer Enzyme aus. — Die Best. der Wrkg. von Hefe und Hefeauszügen auf Methylglucosid erfolgt gleich derjenigen auf Maltase durch Ermittlung der Zeit in Minuten, welche 1 g trockene Hefe oder die dieser Menge entsprechende Enzymlg. braucht, um bei 30° 1,347 g α -Methylglucosid (entsprechend 1,25 g abzuspaltender Glucose) zur Hälfte zu hydrolysieren, wenn diese in 50 ccm zusammen mit 60 mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 45 mg KH_2PO_4 enthalten sind ($\text{p}_\text{H} = 6,8$). Die Hydrolyse des Glucosids wird polarimetrisch verfolgt. Für eine gewisse Glucosidspaltung erwies sich das Prod. aus Enzymmengen und Zeitdauer bei einer Variation der Enzymmenge von 1:10 konstant. Der zeitliche Verlauf der Glucosidasewrkg. ist analog demjenigen der Maltosespaltung. Abweichend von der Inversion des Rohrzuckers fällt im Verlauf der Hydrolyse des Glucosids k aus $1/t \cdot l_a a/a - x$ stark ab. Zur Glucosi-

dasebest. in der Hefe wurde diese wie bei der Maltasebest. mit Essigester rasch verflüssigt, die gebildete Säure mit NH_3 neutralisiert und auf die optimale H^+ -Konz. eingestellt. Bei vielen Hefen von n. Enzymgehalt entspricht der Verlauf der Glucosidspaltung der ermittelten Reaktionskurve. Bei Hefen, die auf α -Methylglucosid schwach wirken, wird wie bei maltasearmen mitunter eine Abweichung in dem Sinne gefunden, daß sich der Zeitwert bei längerer Versuchsdauer günstiger als bei kurzer ergibt. Diese Erscheinung wird auf Enzymzuwachs zurückgeführt, auf postmortale Neubildung des Enzyms im Laufe der langen Dauer der Best. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 199—210. 15/6. [29/4.] München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. d. Wiss.)

GUGGENHEIM.

Richard Willstätter und Werner Steibelt, *Über die Gärwirkung maltasearmer Hefen*. IV. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 199; vorst. Ref.) Die Verschiedenheit von Saccharase und Maltase wird durch das weit differierende Verhältnis, in dem die beiden Enzyme in verschiedenen Hefen auftreten, außer Zweifel gestellt. Auch in den gewöhnlichen Hefen geht der Gehalt an Invertin u. Maltase nicht Hand in Hand. Zur Erklärung des Auftretens verschiedener spezifischer zuckerspaltender Fermente läßt sich einerseits sagen, daß die Saccharase, Raffinase, α -Glucosidase usw. nebeneinander existieren und in getrennten Enzymmolekülen bestehen, die sich aus deren Grundsubstanz ersetzen, die ähnliche, aber nicht identische Gruppen trägt. (Schlüssel mit gleichartigen Griffen und verschiedenen Bärten). Andererseits können an einer und derselben Grundsubstanz mehrere spez. Gruppen ausgebildet werden. (Schlüssel mit verschiedenen Bärten). Bei der Best. des Invertin- und Maltasegehaltes verschiedener Brauerei- und Brennereihefen nach der von WILLSTÄTTER und STEIBELT (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 157; C. 1921. IV.

980) angegebenen Methode bewegte sich der Quotient $\frac{\text{Zeitwert für Maltase}}{\text{Zeitwert für Invertin}}$ bei

ersteren in engen Grenzen (ca. 20), die Zeitwerte für Invertin stehen zwischen 1 und 3. Einen ähnlichen Invertingehalt zeigten verschiedene deutsche Brennereihefen, bei den österreichischen war er oft niedriger, bei den dänischen höher (Vergleichszeitwert 0,52). Die Zeitwerte für Maltase differierten in den Brennereihefen zwischen 13400 und 29. — Halbgärzeit für eine bestimmte Temp. ist die Zeit, in der durch Vergärung unter gewissen Bedingungen die Hälfte der theoretisch möglichen CO_2 -Menge entbunden wird. Die Bedingungen der Gärung sind: 20 ccm 5%ig. Lsg. von Glucose, von Maltosehydrat u. a., oder 4,75%ig. Lsg. von Rohrzucker; die 0,2 g trockener Hefe entsprechende Menge frischer Hefe; Sättigung der Lsg. mit CO_2 bei der Versuchstemp.; Anwendung von Nährstoffen; konstante Temp.; gelindes Schütteln des Gärgefäßes. Als Nährstoffe verwendet man auf 0,2 g W.-freier Hefe: 0,25 g KH_2PO_4 , 0,2 g Acetamid oder 0,25 g Pepton, 0,025 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,01 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Vergleich der Maltosegärung durch die Brauereihefe und der verschiedenen Brennereihefen unter den Bedingungen der Halbgärzeitbest. ergab sich, daß die Halbgärzeiten weit aneinander liegen. Die Löwenbräuhefe erforderte 80 Minuten, die Brennereihefen 3- bis 15-fache Zeit. Eine Zusammenstellung vergleicht die Zeiten der halben Gärung und der halben Hydrolyse. Bei den maltasehaltigen, aber maltasearmen Hefen (Rasse XII und dänische Hefe) kommen die Halbgärzeiten den Zeiten der halben Hydrolyse nahe. Bei der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Maltosegärung begegnet man dreierlei Fällen. Die Maltose wird rascher oder gleich rasch wie Rohrzucker vergoren, während die 50%ig. Hydrolyse der Maltose etwas rascher verläuft wie die Gärung (Münchener Brauereihefe). Die maltasearmen, aber maltasehaltigen Brennereihefen bewirken hingegen Halbgärung der Maltose etwas rascher als die halbe Hydrolyse. Die praktisch maltasefreien Brennereihefen vergären die Maltose in Zeiten, in welchen die Hydrolyse gar keine Rolle spielt. Durch diesen Vergleich der Gär- u. Hydrolysen-

geschwindigkeit wird bewiesen, daß gewisse Hefen, und zwar für die Vergärung der Maltose im großen Maßstab angewandte, die Maltose ausschließlich direkt vergären. Während bei den praktisch maltasefreien Hefen die Vergärung auffallend langsam einsetzt, ist bei den Brennereihefen mit niedrigem Maltasegehalt der Gärbeginn rasch und der zeitliche Verlauf gleichmäßiger. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß hier die Spaltung des Zuckers durch die Maltase, also die indirekte Gärung, der direkten zu Hilfe kommt. Selbst bei der maltasereichen Bierhefe erfolgt wahrscheinlich direkte Vergärung neben der indirekten. Bei der Maltosegärung durch die Maltase entbehrenden Hefen ist weder unter der Voraussetzung, daß indirekte, noch unter der, daß direkte Vergärung erfolgte, das Auftreten von Glucose in der gärenden Lag. zu erwarten. In bezug auf Gärwrkg. und Vollständigkeit der Vergärung auch bei Ggw. vom A. ist die Bierhefe der Biennereihe überlegen. Damit die Pilzarten und Rassen durch ihren Gehalt an zuckerspaltenden und zuckervergärenden Enzymen erfolgreicher und vollkommener als bisher charakterisiert werden können, erscheint es notwendig, anzustreben, die Analyse der Enzyme, vor allem ihre quantitative Best. im Pilze selbst weiter auszubilden, und den Gehalt an verschiedenen polysaccharidspaltenden Fermenten und an verschiedenen Zymasen festzustellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 211—34. 15/6 3/5. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. der Wissenschaften.) GUGGENHEIM

Richard Willstätter und Richard Kuhn, *Über die spezifische Natur von Saccharase und Raffinase*. Um zu entscheiden, ob die Spaltung der Saccharase und der Raffinase durch Invertin auf die Wrkg. eines Fermentes, der Saccharase zurückzuführen sei, oder ob neben der Saccharase noch eine Raffinase existiert, wurden für die Raffinase- und Saccharasebildung nach der Methode von WILLSTÄTTER und STEIBELT (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 157; C. 1921. IV. 980) Vergleichszeitwerte ermittelt. Dieselbe Enzymmenge im nämlichen Volumen Lag. wirkt bei 30° auf äquivalente Mengen der Zucker ein mit der Besonderheit, daß für jede einzelne Hydrolyse die optimale H-Zahl eingestellt wird. Das Wirkungsoptimum für die Raffinasespaltung liegt wie für die Rohrzuckerhydrolyse bei $p_H = 4-5$. Eine Anzahl von verschiedenen dargestellten Invertinpräparaten mit verschiedenen Zeitwerten von 4,8—0,86 ergaben für den Quotienten $\frac{\text{Zeitwert für Raffinase}}{\text{Zeitwert für Saccharase}}$ über-

einstimmend den Wert 11,3. Dies beweist, daß Saccharase und Raffinase in den Löslichkeitsverhältnissen, in der Beständigkeit und im Verh. gegen Adsorptionsmittel die größte Ähnlichkeit zeigen. 2 verschiedene melibiasefreie Hefesorten mit weit differierendem Enzymgehalt ergaben den Quotienten 5,1 und 5,4. Eine Brennereihe ergab den Quotienten 12,3. Es findet sich also in ihr auf dieselbe Menge Saccharase etwa 2,5mal weniger Raffinase. Diese Tatsachen deuten auf die Duplizität der beiden Fermente. Die Kennzeichnung einer Hefe in enzymatischer Hinsicht ist durch die Vergleichszeitwerte ihrer wichtigsten enzymatischen Fähigkeiten gegeben. Bei einer dänischen Oberhefe betrug der Vergleichszeitwert für Maltase 62, für α -Glucosidase 252, Saccharase 0,52, Raffinase 2,65. Bei einer Berliner Hefe XII waren die entsprechenden Zahlen für Maltase 227, α -Glucosidase 225, Saccharase 1,26, Raffinase 15,6 und bei einer Berliner Hefe M für Maltase 13400, α -Glucosidase ∞ , Saccharase 2,62 und Raffinase 19,7. Das Verhältnis der Zeitwerte ergibt keine Schlußfolgerungen auf die Menge der Enzyme, doch darf angenommen werden, daß die Enzymkonz. in einem gewissen Verhältnis zu der Menge der hydrolysierten Zucker stehen. — Die Spaltung der Saccharase in Melibiose und Fructose wurde polarimetrisch verfolgt. Als Zeitwert wird die Anzahl Minuten ermittelt, welche 0,5 g Trockengewicht von Hefe oder Enzympräparat brauchen würden, um bei 30° und optimalem p_H in 25 ccm 2,061 g $C_{18}H_{33}O_{16} \cdot 5H_2O$ zu 50% zu spalten. Die günstige Wasserstoffzahl = 4,5 wird durch Zusatz von 1 ccm

20%,ig. NaH_2PO_4 -Lsg. eingestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 180—98. 15/6. [20/4.], München, Chem. Lab. der Bayer. Akademie der Wissenschaften.) GU.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Vitamine (Biokatalysatoren) B und Coenzyme*. II. (I. vgl. v. EULER u. PETERSSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 4.; C. 1921. III. 1291.) In Gärungsverss. mit Trockenhefe konnte gezeigt werden, daß das Gärungsvermögen durch Zusatz eines aus Weizenkeimlingen dargestellten gärungsfördernden Biokatalysators B II eine deutliche Steigerung erfährt, die bei einem bestimmten Zusatz ein Optimum erreicht. Bei Zusatz einer noch größeren Menge B II tritt die Wrkg. von Hemmungskörpern, die in B II enthalten sind, in den Vordergrund. Durch Fällung der wss. Lsg. von B II mit A. und Wiederlösen der Fällung in W. konnte der Hemmungskörper entfernt werden. Bedeutend stärker als beim Extrakt der Weizenkeimlinge tritt das Maximum der Gärungbeschleunigung bei Seren zutage. Zur quantitativen Best. der in den „Vitaminen“ verschiedener Provenienz enthaltenen gärungsbeschleunigenden Katalysatoren wird festgestellt, wieviel Trockensubstanz der verschiedenen pflanzlichen oder tierischen Fil., bzw. Extrakte erforderlich ist, um 1 g Trockenhefe als Gärungsaktivator zu ersetzen. Da mit B I der Wachstumskatalysator, mit B II der gärungsbeschleunigende Biokatalysator, mit B III das gärungsbeschleunigende Coenzym der Hefe bezeichnet wird, wird durch dieses Verf. BI + BII bestimmt. Wenn unter gegebenen Umständen das halbe Gärungsmaximum einerseits durch die Biokatalysatoren von 1 g Hefe, andererseits durch die Biokatalysatoren von 2 g Weizenkeimlingen erreicht wird, so wird die biokatalytische Wirksamkeit der Weizenkeimlinge mit dem Ausdruck „biokatal. b II + III = 0,5“ bezeichnet. Für die biokatalytische Wirksamkeit des menschlichen Serums ergibt sich der Wert 2—3. Nach diesem Prinzip wurde der Gehalt an B II + B III von menschlichen Harn, Serum und Faeces nach n. und vitaminarmer Kost und der B II + III-Gehalt der menschlichen Nahrung bestimmt. Nach der approximativen Rechnung ergibt sich, daß das Versuchsobjekt pro Tag 30—60 Einheiten aufnimmt, wovon 25 durch den Harn und 3 durch die Faeces abgegeben werden. Etwa 15 Einheiten werden im Körper verbraucht. — Darst. der Biokatalysatoren BI + BII: Von den Weizenkeimlingen wurden 40 g 15 Stdn. lang bei 30° mit 400 cem W. extrahiert, das Filtrat unter vermindertem Druck auf 200 cem eingedampft, 3mal mit Ä. extrahiert, und der Ä. durch einen Luftstrom entfernt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 155—69. 15/6. [10/4.], Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) GUGGENHEIM.

Arthur Harden und Sylvester Salomon Zilva, *Die Synthese von Vitamin B durch Hefen*. (Vorl. Mitt.) Auf einem künstlichen Nährboden gezüchtete Hefe *Saccharomyces cerevisiae* vermochte Taubenpolyneuritis nicht zu heilen, dagegen bis zu einem gewissen Grade *Saccharomyces ellipsoideus*, auf dem gleichen künstlichen Nährboden gezüchtet. Die Wrkg. dieser Hefe war aber nicht so stark wie die der gleichen auf Würze gezüchteten Hefeart. (Biochemical Journ. 15. 438 bis 439. [5/5.] LISTER Inst.) ARON.

C. Levaditi, A. Marie und L. Isaiou, *Experimentalstudie über die Vererbung der Syphilis*. Bei Kaninchen wurde nach künstlicher oder natürlicher Infektion mit dem dermatropen oder dem neurotrophen Treponema oder mit *Spirochaeta cui-culi* (vgl. C. r. soc. de biologie 85. 51; C. 1921. III. 554) niemals Übertragung der Infektion noch auch einer Immunität auf die Nachkommenschaft festgestellt. (C. r. soc. de biologie 85. 342—44. 16/7.* Paris, Inst. PASTEUR Cluj [Rumänien], Fac. de méd.) SPIEGEL.

J. J. van Loghem, *Die Veränderlichkeit des Colibacillus*. Die Umbildung von Zweigstämmen des *Colibacillus* wurde in bezug auf die Serumrk. festgestellt u. damit die äußerste Veränderlichkeit der *B. Coli* als Gegenstück zur äußersten Homogenität des *B. typhosus* hervorgehoben. Gleichzeitig wird auf die Möglichkeit der

B. von biologisch minderwertigen Rassen, besonders in der lebenden Umgebung hingewiesen, was damit übereinstimmt, daß man pathogene Colirassen von diesem Charakter antrifft, Übergang von *Commensalismus* zum *Parasitismus*. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1966—70. 15/10. [Juni.] Amsterdam, Kolonial. Inst. Abt. Tropische Hygiene.) GROSZFELD.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Die Affinität des encephalitischen Virus zu der Haut*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 213; C. 1921. III. 554.) Einimpfung des Virus in die Haut erzeugt örtliche Schädigungen, auf die eine zu tödlichen, reihenweise übertragbarer Encephalitis führende Infektion folgen kann. (C. r. soc. de biologie 85. 287—88. 9/7.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien], Fac. de méd.) SPIEGEL.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Neurotrophe Affinitäten des Virus der Vaccine*. Die Züchtbarkeit des Vaccinevirus im Kaninchengehirn ist viel weniger konstant, als nach den Angaben von MARIE (C. r. soc. de biologie 83. 476; C. 1920. III. 62) zu erwarten war. Im Vergleich zum Encephalitisvirus erscheint das Vaccinevirus nur von intermittierender neurotroper Affinität. (C. r. soc. de biologie 85. 345—47. 16/7.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien], Fac. de méd.) SPIEGEL.

Johann Hammerschmidt, *Über den Erreger der Koch-Weeksschen Conjunctivitis*. Bericht über Verss, aus denen hervorgeht, daß der KOCH-WEEKSSche Bacillus und der Influenzabacillus eine Anzahl von kulturellen und morphologischen Unterschieden aufweisen. Ferner wird gezeigt, daß wegen der Unmöglichkeit, agglutinierende Sera wenigstens für KOCH-WEEKSSche Bacillen zu erzeugen, zwar eine serologische Trennung nicht durchführbar ist, daß jedoch durch eine geeignete Versuchsanordnung die KOCH-WEEKSSchen Bacillen auch beim Tiere das typische Krankheitsbild zu erzeugen imstande sind, so daß an dem tiefgreifenden Unterschiede dieser beiden Krankheitserreger kein Zweifel besteht. (Münc. med. Wchschr. 68. 1246—47. 30/9. Graz, Hygien. Inst. d. Univ.) BOBINSKI.

M. B. Church, *Bakterien in Zuckerrohrerzeugnissen*. Einige bakteriologische Studien an Zucker- und Melasseproben aus Zuckerrohrfabriken. Die Organismen, die der Zuckerrohrsafft, wie er von der Mühle kommt, in reichlicher Menge hat, sind für die Zuckerindustrie ohne Bedeutung, da sie im Laufe der Zuckergewinnung vernichtet werden. Man kann annehmen, daß die gekochte M., wie sie die Siedepfanne verläßt und zu den Zentrifugen gelangt, steril ist. Es treten aber bereits hier wieder aus der Luft Bakterien u. Schimmelpilze zu der M. u. den Erstprodd. hinzu, in Mengen, die im vorliegenden Teil der Arbeit näher beleuchtet werden. (Sugar 23. 413—14. Aug. Washington, D. C. Dept. of Agric.) RÜHLE.

4. Tierphysiologie.

H. v. Euler und O. Svanberg, *Über Darmsaccharase*. Im menschlichen Darm ist ein Rohrzucker invertierendes Enzym festgestellt worden. Über dessen Verteilung in den verschiedenen Darmabschnitten und Wirksamkeit pro qcm die tabellarische Übersicht im Original. Diese hat ihr Aciditätsoptimum bei $p_H = 6-8$, also bei einer $[H^+]$, welche etwa 50-mal kleiner ist, als die für Hefesaccharase optimale. Die Darmsaccharase wird von 0,05 mol. KH_2PO_4 nicht oder nur unmerklich beeinflußt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 43—67. 30/5. [26/3.] Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.) GUGGENHEIM.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Über die Temperaturempfindlichkeit des rohrzuckerspaltenden Enzyms des menschlichen Jejunums*. (Vgl. EULER und SVANBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 43; vorst. Ref.) Beim quantitativen Vergleich zeigte sich, daß die Temperaturempfindlichkeit der Saccharase des menschlichen Jejunums bedeutend kleiner ist, als diejenige der Hefesaccharase. Die beiden Fermente sind

also verschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 68—76. 30/5. [29/3.] Stockholm, Biochem. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

S. Isaac und E. Adler, Über sterische Umwandlung von Hexosen durch Organe und Zellen. Von den überlebenden Organen des Warmblüters ist nur die Leber imstande, Lävulose in Glucose umzuwandeln, Blutkörperchen und Muskel dagegen nicht. Auch die Leber vollzieht diese Umwandlung nur bei der künstlichen Durchströmung, nicht aber nach weitgehender mechanischer Zerstörung der Zellen. Auch im Brei und in den Extrakten anderer Organe sind stereokinetische Fermente nicht vorhanden. Damit wird es auch sehr unwahrscheinlich, daß solche Fermente, deren Wrkg. offenbar an eine gewisse Zellstruktur gebunden ist, auf immunisatorischem Wege in die Blutbahn hervorgehockt werden und im Serum eine stereokinetische Wrkg. ausüben können, wie es RÖHMANN (Biochem. Ztschr. 84. 382. 93. 237; C. 1918. I. 455. 1919. I. 671) geglaubt hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 105—29 15/6. [4/4.] Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin.; Inst. f. vegetat. Physiol.) GUGGENHEIM.

George Marshall Findlay, Die Wirkungen einer unausgeglichenen Kost auf die Erzeugung von Skorbut beim Meerschweinchen. Wenn die an antiskorbutischem Vitamin arme Kost einen Überschuß entweder von Eiweiß oder Fett oder Kohlenhydraten enthält, so wird dadurch die Entstehung des Skorbutis nicht beschleunigt; doch tritt der Tod etwas schneller ein, wenn ein Überschuß von Eiweiß oder Kohlenhydraten vorhanden ist. Durch einen Überschuß an Kohlenhydraten wird die Gewichtsabnahme der Skorbutiere beschleunigt. (Biochemical Journ. 15. 355 bis 357. [13/4.] Edinburgh, Roy. College of Physicians.) ARON.

Sylvester Salomon Zilva und Masataro Minra, Die Differentialdialyse des antineuritischen und antiskorbutischen Faktors. Die antineuritischen und die antiskorbutischen accessorischen Faktoren diffundieren durch Kollodiummembranen, welche Methylenblau, Neutralrot und Safranin passieren lassen, ebenfalls hindurch. Membranen mit geringerer Durchlässigkeit lassen aber die accessorischen Faktoren nicht hindurch; die wirksamen Stoffe müssen daher halbkolloidaler Natur sein. (Biochemical Journ. 15. 422—26. [3/5.] LISTER Inst.) ARON.

Sylvester Salomon Zilva, John Golding, Jack Cecil Drummond und Katharine Hope Coward, Die Beziehung des fettlöslichen Faktors zu Rachitis und Wachstum bei Schweinen. (Vgl. Biochemical Journ. 14. 742; C. 1921. I. 460.) Bei Verfütterung einer vom „fettlöslichen Faktor“ freien Nahrung, auch von Geburt an, entwickeln sich bei jungen Ferkeln zwar Wachstumsstörungen auch der Knochen, aber keine ausgesprochene Rachitis. Zulage des fettlöslichen Faktors in Form von Sahne, Lebertran und Luzerne förderte das Wachstum bei den Tieren, welche bei der an dem fettlöslichen Faktor freien Nahrung abnahmen. (Biochemical Journ. 15. 427—37 [3/5.] London, LISTER Inst. und Univ. College; Reading, Milch-wirtsch. Inst.) ARON.

Hedwig Langecker, Verdauungsversuche mit Albumosen, die durch Alkalieinwirkung gewonnen sind. Die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 230; C. 1920. III. 553) festgestellte geringe fermentative Abbaufähigkeit der durch Alkaliwrkg. auf Keratin dargestellten Keratosen läßt sich entweder durch die während der Verdauung auftretende [H⁺] erklären oder durch eine unter der Einw. des Alkalis stattgelundene Racemisierung. In tryptischen und peptischen Verdauungsvers., die formoltrinitrisch verfolgt wurden, zeigte sich tatsächlich, daß die Verdauulichkeit der Keratosen bedeutend vermehrt wurde, wenn durch Anwesenheit einer Putzerg. die [H⁺] konstant erhalten ist. Der günstige Einfluß zeigte sich insbesondere bei Verwendung großer Formenmengen. Daß auch die bei der Spaltung erfolgte Racemisierung einen hemmenden Einfluß auf die Verdaulichkeit im negativen Sinne ausübt, bestätigte sich in Verss. mit Protalbumosen aus Casein, Hämoglobin und Globin, die durch Einw. von 2-n. NaOH bei Bruttemp. hergestellt

worden waren. Je nach dem Grade der Racemisierung werden die Albumosen durch die Fermente mehr oder weniger hydrolytisch gespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 130—38. 15. 6. [4/4] Prag, med. chem. Inst. der deutsch. Univ.) GUGGENHEIM.

Stephan Veitoh Telfer, *Der Einfluß freier Fettsäuren im Darminhalt auf die Ausscheidung von Calcium und Phosphor*. Bei Säuglingen, welche infolge angeborenen Gallengangverschlusses oder syphilitischer Leberentzündung keine Galle in den Darm ausschieden, bestanden über 70% der trockenen Faeces aus Fett. Wenn die Fettsäuren im Darm nicht absorbiert werden und im Überschuß vorhanden sind, wird ein erheblich größerer Teil des Ca in Form von Seifen ausgeschieden als in der Norm. Der n. als Ca_3PO_4 im Darm ausgeschiedene P wird dadurch aus seiner Verb. mit Ca abgespalten, resorbiert u. im Urin ausgeschieden. Die Verschiebungen in den Ca- und P-Ausscheidungen hängen von der Konz. der freien Fettsäuren im Darm ab. (Biochemical Journ. 15. 347—54. [12/4.] Glasgow, Physiol. Univ. Inst.; Kinderhospital.) ARON.

H. Staub, *Untersuchungen über den Zuckerstoffwechsel des Menschen*. I. Mitt. *Über das Verhalten des Blutzuckers nach peroraler Zufuhr kleiner Glucosemengen. Versuch einer neuen Funktionsprüfung des Zuckerstoffwechsels*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 118. 93; C. 1921. III. 1209.) Schon 10—20 g Glucose vermögen kurzdauernde Hyperglykämie hervorzurufen (Unters. sofort nach Eingabe, dann alle 10—15 Min. nach BANGS älterer Mikromethode). Die Durchschnittskurve erreichte meist nach $\frac{1}{2}$ Stde. die Maximalhöhe von etwa 130% vom Nüchternwert, blieb etwa 25 Min. auf hyperglykämischen Werten und sank dann weniger steil als der Anstieg auf das Anfangsniveau. Offenbar ist das Glucosefixationsvermögen der Gesunden eine sehr variable Größe. Vielleicht läßt sich die Wrkg. dieser kleinen Zuckermengen als Reiz vom Duodenum aus, der reflektorisch auf die Leber wirkt, im Sinne von NOORDENS erklären. (Ztschr. f. klin. Med. 91. 44—60. Basel, Med. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. 8. 544. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

P. Saccardi, *Pyrrrol und Melanurie*. IV. (III. vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 118; C. 1921. I. 542.) Vf. hat ebenso, wie früher das Pyrrrol, auch α, α -Dimethylpyrrrol bzgl. der Oxydation im Organismus untersucht. Er beschreibt zunächst verschiedene Farbrkk. dieser Verb., die im Gegensatz zum Pyrrrol und Melanogen negativ sind. Die Rk. von THORMÄHLEN ist positiv, schlägt aber schnell in Grün und nach 2 Stdn. in Gelb um. Diese Rk. wurde zur Unters. der Urinproben benutzt. Die Unters. ergab, daß bei einem Kaninchen das per os eingegebene α, α -Dimethylpyrrrol langsamer und milder eliminiert wird als bei subcutaner Darreichung und langsamer als Pyrrrol. Im Urin findet sich kein Dimethylpyrrrol, wohl aber ein Melanogen von gleichen Eigenschaften wie beim Pyrrrol. Vf. hat auch die enzymatische Oxydation des Dimethylpyrrrols in vitro untersucht. Die Fll. werden nach einigen Stdn. rot, zeigen aber keine weitere Bräunung. Nach einigen Stdn. ist die Rk. auf Dimethylpyrrrol negativ, die Oxydation genügt aber nicht zur Erzeugung von Melanogen und Melanin. (Gazz. chim. ital. 51. II. 108—12. Juli. [Mai.] Cemerino, Univ.) POSNER.

S. J. Thanuhausser und Hans Schaber, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel*. XIII. *Zur Frage der intermediären Uricolyse beim Menschen*. (XII. vgl. THANNHAUSER u. OTTENSTEIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 30; C. 1921. III. 1286.) Zur Nachprüfung der früheren Vers. injizierten Vf. an 5 nierengesunden Patienten je 1 g Guanosin und Adenosin. Bei 4 Personen fanden sich im Harn nach den Adenosininjektionen 119,9%, 117,3% und 88,8% des injizierten Puringlucosides in Form von Harnsäure. Nach den Guanosininjektionen 100,7%. Die Ausscheidung erfolgt im Verlaufe von 2—3 Tagen. Der Harnsäurespiegel des Blutes stellt sich kurze Zeit nach der Injektion wieder auf das frühere Niveau ein. Bei der 5. Versuchsperson erscheint nur ein Bruchteil der injizierten Puringlucoside wieder im

Harn, was jedoch auf den Umstand zurückzuführen ist, daß dieselbe gichtisch veranlagt war. Die Verss. beweisen, daß eine intermediäre Uricolyse im menschlichen Körper nicht stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 170—79. 15/6. [17/5.] München, II. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

W. E. Burge und I. M. Leichsenring, *Die Art der Wirkung niedriger Temperaturen und kalter Bäder auf die Zunahme der Verbrennungsprozesse*. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß niedrige Temp. bei Warmblütern die Verbrennungsprozesse steigern, bei Kaltblütern aber herabsetzen, findet sich, daß Abkühlung und kalte Bäder bei Warmblütern eine Zunahme, bei Kaltblütern aber eine Abnahme des Katalasegehaltes im Blute hervorrufen. Temperatursteigerungen rufen dagegen bei Kaltblütern, ebenso wie eine Steigerung der Verbrennungsprozesse auch eine Zunahme der Blutkatalase hervor. Die Reizwrkg. niederer Temp. auf die B. der Katalase bei Warmblütern ist um so geringer, je höher die Temp.; sie verschwindet bei 22°. — Bäder von 35° steigern weder die Oxydationsprozesse, noch die B. von Katalase bei Warmblütern. (Amer. Journ. Physiol. 56. 408—14. 1/7. [24/3.] Illinois, Univ.) ARON.

Robert Meyer-Bisch und E. Basch, *Über das Schicksal parenteral verabreichten Schwefels und seinen Einfluß auf den Stoffwechsel*. Unter der Wrkg. von parenteral verabreichtem S tritt ein vermehrter Abbau von Körpereiß ein, der sich in einer Zunahme der N- u S-Ausscheidung im Urin äußert. Die einzelnen S-Verbb. zeigen dabei ganz bestimmte prozentuale Verschiebungen. Direkt nach der Injektion ist die NaCl-Ausscheidung vorübergehend vermehrt, vom 2. Tage ab nehmen NaCl u. Urin für mehrere Tage erheblich ab. In dieser Zeit treten Glykuronurie und Urobilinurie auf. Die Mebrausscheidung von S ist sehr viel größer, als die Menge des injizierten S. (Biochem. Ztschr. 118. 39—49. 27/6. [7/3.] Göttingen, Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Robert Meyer-Bisch und Wolfgang Heubner, *Über den Einfluß von Schwefelinjektionen auf den Gelenkknorpel*. (Vgl. MEYER-BISCH, Münch. med. Wochschr. 68. 516; C. 1921. III. 365.) Bericht über Unterss., aus denen hervorgeht, daß nach S-Injektionen eine Art Abbau in den spezifischen Materialien des Gelenkknorpels erfolgt, der sich kolloidchemisch in einer verminderten Quellbarkeit des Knorpelgewebes äußert. (Biochem. Ztschr. 122. 128—36. 26/9. [18/6.] Göttingen, Med.-Klin. und Pharmakol. Inst.) BORINSKI.

Joseph Vorschütz, *Ruhestrom und Durchlässigkeit*. 1. Mitteilung, *Untersuchungen mit Farbstoffen*. Die geprüften basischen Farbstoffe, die sämtlich auch lipoidl. sind, rufen Elektronegativität des Muskels hervor. Die relativ wenig lipoidl. Farbstoffen wirken auf den Muskel nur schwach und langsam ruhestromentwickelnd. Diese Erscheinungen können auch durch eine Schädigung der Muskelsubstanz durch die Farbstoffe gedeutet werden. Die basischen Farbstoffe heben, wie alle negativierenden Elektrolyte, die Erregbarkeit des Muskels auf. — Die Säurefarbstoffe rufen teils Elektronegativität, teils Elektropositivität hervor, teils sind sie elektro-neutral. Soweit sie Elektronegativität erzeugen, wirken sie infolge irgendeiner nicht näher definierten Giftwrkg. lähmend. Die wenigen Säurefarbstoffe, welche Elektropositivität erzeugen, sind auch lipoidl. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 189. 181—98. 17/8. [14/3.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Werner Teschendorf, *Zur Chloroformnachwirkung im Tierversuch*. Unter Verwendung der von FÜJNER angegebenen „Narkosefälsche“ worden an Mäusen die Verhältnisse klargestellt, bei welchen tödliche Nachwrkg. im Anschluß an Chloroformnarkosen regelmäßig experimentell zu erhalten ist. Anatomisch ließ sich unter den chloroformvergifteten Tieren zunächst Fettinfiltration der Leber u. Niere feststellen. Erst später traten Leber-, Nieren-, bisweilen auch Herzdegenerationen auf. Als Folge der fortschreitenden Intoxikation ergaben sich aufsteigende spastische

Lähmungen. Bei CCl_4 traten erst nach erheblich größeren Mengen als beim Chl_4 . Nachwrgg. auf $CHCl_3$ war nicht imstande, tödliche Nachwirkungserscheinungen hervorzurufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 288—317. 19/7. Königsberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Italo Simon, *Studien über die Wirkung des Glycerins. II. Wirkung des Glycerins auf das Blut.* Die einmalige subcutane Injektion von Glycerin in Dosen, welche Hämoglobinurie verursachen, rufen im Blut Veränderungen hervor, die denjenigen sehr ähnlich sind, die man nach Blutentziehungen irgend welcher Art beobachtet. Die längere Zeit hindurch wiederholten subcutanen Injektionen von kleinen Glycerinmengen, die noch keine Hämoglobinurie zur Folge haben, rufen einen Erscheinungskomplex hervor, in dem außer der Wrkg. des Glycerins in situ noch die durch Reizung des lymphatischen Gewebes hervorgerufenen Veränderungen bemerkbar werden. Diese ist eine Folge der durch die Auflösung der roten Blutkörperchen und der Elemente des subcutanen Gewebes in den Blutkreislauf gelangten Substanzen. Die intravenöse Injektion von Glycerin bis zu 4,5 g pro Kilo Körpergewicht ruft eine funktionale Reizung des Knochenmarks hervor; bei Dosen von 6 g pro Kilo Körpergewicht bleibt die Reizwrkg. auf den leukopoetischen App. erhalten, während die B. roter Blutkörperchen und von Hämoglobin nicht mehr erhöht, sondern im Gegenteil schwach g. hemmt wird. Als Versuchstiere wurden ausschließlich Kaninchen verwendet. (Vgl. auch Arch. di science biol. 1. 225; C. 1921. I. 583) (Arch. Farmacologia sperim. 30. 81—96. 15/9. 102—12. 1/10. 1920. Cagliari, Pharmac. Inst. d. Univ.) OHLE.

E. Fournau, *Über die Anwendung der Oxyaminophenylarsinsäure und der Arylarsinsäuren im allgemeinen bei der Behandlung der Spirillosen und der Trypanosomiasen.* Auf Grund der Unterss. von EHRlich und HATA wird die Frage erörtert und verneint, ob wirklich daraus die Überlegenheit der Arsenoxybb. über die Arsinsäuren hervorgeht. Die diesen zugeschriebene Giftwrkg. (Amaurose) könnte auf Verunreinigungen beruhen, wie sie Vf. früher im Atoxyl nachgewiesen hat. Von den vom Vf. und seinen Mitarbeitern in reinem Zustande hergestellten und bzgl. ihrer Wirksamkeit geprüften Arylarsinsäuren hat sich Oxyaminophenylarsinsäure weitaus als wirksamste erwiesen; ihr Na-Salz ist in wss. Lsg. äußerst zersetzlich; doch wurden geeignete Bedingungen für seine Anwendung ermittelt. Das Präparat, als „189“ bezeichnet, wurde durch NAVARRO bei Trypanosomiasen, durch LEVADITI bei Spirillosen und bei experimenteller Syphilis der Tiere wirksam befunden. Mit unzers. Lsgg. traten, falls nicht die Grenzdosis überschritten wurde, niemals Nervensymptome bei den Versuchstieren ein, während alte, durch Oxydation an der Luft mehr oder weniger dunkel gefärbte deutlich giftiger waren. Über die Ergebnisse bei menschlicher Syphilis wird demnächst FOURNIEU berichten. (Ann. Inst. Pasteur 35. 571—74. Sept.) SPIEGEL.

J. Pal, *Verwendung einer wasserlöslichen Benzylverbindung an Stelle des Papaverins.* Auf Grund der Beobachtung, daß die Benzylgruppe das wirksame Prinzip des Papaverins ist, hat Vf. versucht, dieses durch das Na- u. Ca-Salz des Phthal säuremonobenzylamids ($COOH \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot CH_2C_6H_5$) zu ersetzen. Die Salze kommen unter dem Namen „Akinton“ (Hersteller: HOFFMANN-LA ROCHE & Co., Basel) in den Handel. Die Na-Verb. ist in 25%ig. Lsg. für subcutane, intramuskuläre und intravenöse Injektion bestimmt, die Ca-Verb. in fester Form für die Dарreichung per os. Die Präparate sind weiße, krystallinische MM. von schwach salzigem, süßbitterem Geschmack, anästhesieren leicht die Zunge, sind in W. und A. l. und in W. beim Aufkochen beständig. Sie haben qualitativ dieselbe Wrkg. wie Papaverin, doch ist der Wirkungsgrad geringer. (Wien. klin. Wchschr. 34. 435—36. 8.9. Wien, Allgem. Krankenh.) BORINSKI.

Karl Georg Reiseder, *Beiträge zur Therapie der Lymphangitis epizootica.*

Bericht über gute Erfahrungen mit *Terpentinölinjektionen*. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 522—23. 8/10. Oberschleißheim, Bayer, veterinär-polizeiliche Anstalt.) Bo.

A. Bornstein, *Pharmakologische Beobachtungen am gesunden und kranken Menschen. III. Atropin bei Diabetikern*. (II. vgl. Dtsch. med. Wchschr. 47. 647; C. 1921. III. 565.) Die Gifte, die den Parasympathicus reizen, rufen eine Erhöhung des Blutzuckers hervor. Es sind dies Pilocarpin, Physostigmin, Cholin und Acetylcholin. Atropin, das den Parasympathicus lähmt, verhindert diese toxische Glykämie. In ca. $\frac{1}{4}$ der untersuchten Fälle von Zuckerkrankheit bewirkte Atropin eine Herabsetzung des Blutzuckers. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1200—1. 6/10. Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) **BORINSKI.**

A. Clerc und C. Pezzi, *Störungen der intracardialen Leitfähigkeit unter dem Einfluß des Chinins*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1129; C. 1920. I. 229.) Es wird gezeigt, daß die früher angegebene verlangsamende Wrkg. nicht nur durch Einw. auf ein bestimmtes Nervenganglion zustande kommt, sondern auch auf einer beträchtlichen Minderung der Leitfähigkeit und Erregbarkeit des gesamten verbindenden Systems beruht. (C. r. soc. de biologie 85. 275—77. 9/7.*) **SPIEGEL.**

Ednard Boecker, *Zur Kenntnis der Chininverteilung im Organismus*. Verss. haben ergeben, daß das Chinin bei Lungentuberkulose nach parenteraler Verabfolgung im Sputum erscheint. In einem Fall wurden am ersten Tage ca. 0,75 mg, am zweiten Tage 0,2 mg Chinin nachgewiesen. Der Chiningehalt der Lungen von vorbehandelten gesunden Meerschweinchen betrug in einem Fall bei einem Gewicht der Lungen von 5,6 g 0,5 mg Chinin. Aus der 25,8 g schweren Leber wurde nur ca. 0,3 mg extrahiert. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1201. 6/10. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) **BORINSKI.**

Koichi Miyadera, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Chlorophylls auf die Herztätigkeit*. Nach Verss. an Fröschen zeigte sich als regelmäßige Wrkg. des Chlorophylls auf das Herz eine leichte Bradykardie. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1159—60. 26/9. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) **BORINSKI.**

Evers, *Die unspezifische Eiweißkörpertherapie (Aolan) im Dienste der Behandlung des Tetanus*. Bericht über 4 Tetanusfälle, die durch Aolanbehandlung günstig beeinflusst wurden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 531—32. 15/10. Waren.) Bo.

C.-O. Jensen, *Durch Injektion von Thyreoidinpräparaten und von Thyroxin (Kendall) bei Axolotln, die vorher der Thyroidektomie unterlagen, hervorgerufene Umwandlung. Erhöhte Giftigkeit der Jodverbindungen bei Fällen von Thyroidektomierten Tieren*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 315; C. 1920. III. 360.) Es hat sich neuerdings gezeigt, daß bei höchstens 6 Monate alten Axolotln auch Jodseroglobulin und Jodseroalbumin, nicht aber Jodoalbumin und Jodgliadin, die Metamorphose zu bewirken vermögen. Das KENDALLSche Thyroxin bewirkt sie schnell. Die Wrkgg. der verschiedenen Jodverb. treten auch, wenigstens in den Anfängen, bei Axolotln auf, denen die Schilddrüse extirpiert wurde. Für solche sind jene aber schon in kleineren Dosen, als die Metamorphose erfordert, tödlich. (C. r. soc. de biologie 85. 391—92. 16/7. [2,6.*] Kopenhagen, Kgl. Veterinär- und Agrikulturschule.) **SPIEGEL.**

Egon Weinzierl, *Erfahrungen mit der Caseosantherapie*. Es wurde die Wrkg. der unspezifischen Proteinkörpertherapie bei entzündlichen Adnexerkrankungen geprüft. In 20 mit Caseosan behandelten Fällen von entzündlichen Genitalleiden war der Erfolg gering, bei 16 Fällen von Wochenbettfieber erheblich besser. Die Therapie eignet sich für die leichteren, frischen Puerperalprozesse besser als für die Genitalleiden gonorrhöischer oder anderer Ätiologie, besonders chronischer Natur. Die Hauptrolle spielt jedoch das individuelle Moment. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1120—22. 22/9. Prag, Dtsch. Univ.-Frauenklin.) **BORINSKI.**

Otfried O. Fellner, *Über die Wirkung des Placentar- und Hodenlipoids auf die männlichen und weiblichen Sexualorgane*. Placentar- und Ovariallipoid von Kaninchen wirken auf Hoden und Nebenhoden männlicher Tiere degenerierend, doch ist diese Wrkg. keine spezifische, da sie auch anderen Lipoiden zukommt. Lipoider aus dem Hoden, aus Ovarien und Placenta bewirken bei Kaninchenweibchen ein Wachstum der Brustdrüsen; diese Wrkg. kommt nur diesen Lipoiden zu und ist eine spezifische. Das aus dem Hoden gewonnene Lipoid wirkt, männlichen Kaninchen eingespritzt, ebenso wie das Ovarialplacentarlipoid zerstörend auf den generativen Anteil des Hodens. Das feminine Sexuallipoid scheint demnach auch in den Hoden erzeugt zu werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 189. 199—214. 17/8. [20/2.] Wien, Inst. f. allg. u. exper. Pathol.) **ABON.**

E. Louis Backmann, *Die Erregung des überlebenden Uterus und Darmes durch Organextrakte und -dialysate (besonders aus dem Uterus)*. Biodialysate vom Kaninchenuterus enthalten Stoffe, welche den Kaninchendarm erregen; die Wrkg. wird von Atropin nicht antagonistisch aufgehoben und durch Acetylcholin nur wenig verstärkt. Cholin kann nicht die wirksame Substanz sein. Dialysate, wss. und alkoh. Extrakte von Kubuterus erregen den Kaninchen- u. Meer-schweinchenuterus, sowie den Kaninchendarm. Die in den Extrakten enthaltenen Mengen von Cholin sind so gering, daß sie für die Wrkg. nicht in Betracht kommen. Die wirksamen Stoffe sind kochbeständig, l. in A. und entstehen weder durch bakterielle, noch autolytische Zers. — Ein Unterschied in der Wirkungsstärke zwischen nicht-gravidem, gravidem Uterus und mütterlicher Placenta hat sich bisher nicht feststellen lassen. Frische wss. Blutextrakte wirken stark erregend auf den Uterus, nach 24 Stdn. Stehen ist die Wrkg. viel geringer. Extrakte aus zerkleinertem Darm und Muskel wirken ebenfalls erregend auf den Uterus, die wirksamen Stoffe sind kochbeständig und l. in A. Der isolierte Kaninchen- und Meer-schweinchenuterus reagiert sehr viel weniger als der Darm auf Cholin; dieses ist für die automatischen Uterusbewegungen bedeutungslos; Cholin hat organspezifische Bedeutung als Hormon der Magendarmbewegung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 189. 261—81. 17/8. [29/3.] Utrecht, Pharmakol. Univ.-Inst.) **ABON.**

Gerhard Müller, *Anwendung und Wirksamkeit des Laudanons in der Gesichtschirurgie*. Laudanon hat sich in vielen Fällen dem Morphinum überlegen gezeigt, besonders bei Patienten, die schon häufiger mit diesem narkotisiert worden waren. (Berl. klin. Wch-schr. 58. 1163—64. 26/9. Düsseldorf, Westdeutsche Kieferklinik.) **BO.**

Veilchenblau, *Zur Optarsonbehandlung*. Bericht über gute Erfahrungen mit Optarson als anregendes Mittel bei Herz- und Magen-neurosen und Migräne. (Münch. med. Wch-schr. 68. 1196—97. 16/9. Arnstein. [Ufr].) **BORINSKI.**

W. Klein, *Die Heilwirkung der schwefligen Säure*. Bericht über günstige Erfahrungen mit einem SO₂ entwickelnden Wundpulver (Herst.: KABAN-Hamburg-Wandsbeck) bei Hufkrebs, prognostisch ungünstigen Dermatiden und Sommerwunden. (Dtsch. tierärztl. Wch-schr. 29. 535—36. 15/10. Berlin, Tierphysiol. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) **BORINSKI.**

Wilhelm Meyer, *Die Methylenblautherapie auf Grundlage von Färbung, Konstitution, Veränderung im Organismus und Wirkung*. Vf. bespricht die verschiedenen Indikationsgebiete des Methylenblaus, und ihre theoretischen Grundlagen. (Dtsch. tierärztl. Wch-schr. 29. 532—35. 15/10. Hannover, Pharmakol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) **BORINSKI.**

J. E. Kayser-Petersen und R. Stoffel, *Unsere Erfahrungen mit Elektroferrol*. Es werden 12 mit Elektroferrol behandelte Fälle beschrieben. Das Präparat bewirkt in erster Linie die B. von Erythrocyten und zwar sowohl durch die unspezifische Eiweißwrkg. seines Schutzkollids als auch durch die spezifische Fe-Wrkg. Die Zufuhr des Fe dagegen, das zur B. des Hämoglobins benötigt wird, geschieht

nicht immer in genügender Menge. (Münch. med. Wechschr. 68. 1194—96. 16/9. Frankfurt a. M., Hospit. z. Heil. Geist)

BORINSKI.

J. Papegaaij, *Erfahrungen mit Silbersalvarsan-Natrium*. Vergleichende Anwendung von Ag-Salvarsan-Na und Neosalvarsan-Hg-Kur bei Lues zeigten zwar anfangs fast gleiche Wrkg. auf die WASSERMANNsche Rk.; doch traten mit Ag-Salvarsan in 8 von 10 Fällen Recidive auf, bei Neosalvarsan-Hg nur in 3 von 26 Fällen. Außerdem wurden bei Ag-Salvarsan-Na beobachtet: zweimal Fieber mit 100 mg, viermal Diarrhoe, einmal nitritoide Urins nach einer 5. Einspritzung von 200 mg, einmal 5 Min. nach der 7. und 8. Einspritzung von 300 mg urticaria-artiger Ausschlag, der nach 1 Stde. verschwand, schließlich einmal bei einem Patienten mit latenter Syphilis bei 4. und 5. Einspritzung von 200 mg Thrombose an der Stelle, wo bei der Einspritzung die Hand gedrückt hatte. In bezug auf Dauerwrkg. ist Silbersalvarsan daher dem Neosalvarsan mit Hg unterlegen. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1564—69. 24/9. [Mai.] Amsterdam, Binnengasthuis, Abt. f. Haut- u. Geschlechtskrank.)

GROSZFELD.

J. van Tilburg, *Die Chinidinbehandlung bei Vorkammerzittern*. Beschreibung einiger durch Chinidin sehr günstig beeinflusster Krankheitsfälle von Vorkammerzittern, von dem bekannt ist, daß es 40% der Arrhythmien verursacht. Zweckmäßig wird mit etwa 200 mg am 1. Tage begonnen und die Dosis z. B. auf 3×400 mg am 4. Tage gebracht. Die Wrkg. tritt meist am 2.—6. Tage ein. Als Nebenwrkg. können aber Erbrechen und Durchfall auftreten; Bekämpfung in üblicher Weise. Eine kleine Zugabe von Kaffein ist wahrscheinlich günstig. Große Dosen von Digitalis sollen nach Vf. wegen der antagonistischen Wrkg. nicht mit verschrieben werden, durch kleinere Gaben können die Wrkg. des Chinidins günstig unterstützt, bzw. ausgeglichen werden. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1555—63. 24/9. [Juli] Amsterdam, Binnengasthuis, Interne Abt.)

GROSZFELD.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Alexander Ellinger und Paul Heymann, *Die treibenden Kräfte für den Flüssigkeitsstrom im Organismus*. I. *Osmotische Wirkungen und Quellungsdruck der Eiweißkörper*. Zur Erklärung der Gesetzmäßigkeiten, welche den Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und Gewebe regulieren, benutzten Vf. den von der Aorta aus durchströmten Hinterleib des Frosches (vgl. HEYMANN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 27; C. 1921. III. 425). An diesem Präparat ist die Mitwrkg. von Nierentätigkeit und Zentralnervensystem ausgeschaltet. Die getrennte Durchspülung beider Beine gestattet vergleichende Verss. über den Einfluß willkürlich variabler chemisch-physikalischer Faktoren. Bei Durchspülung mit n. alkal. oder schwach saurer Ringerlsg. können leicht Ödeme erzeugt werden, und durch quantitative Analyse der aus den Geweben ausfließenden Fl. erhält man Einblick in den Stoffaustausch durch die Gefäßwand. Der Einfluß der Veränderung des osmotischen Druckes mittels kolloidfreier Durchspülungsf. — n. isotonische und hyper-tonische Ringer- und Glucoselsg. — zeigt sich in Austauschvorgängen, die sich als Erscheinungen der Diffusion unter einem bestimmten hydrostatischen Druck erklären. Bei nur mäßigen Unterschieden des osmotischen Druckes der Durchspülungsf. zeigen sich jedoch bisweilen Erscheinungen, welche auf eine Flüssigkeitsanziehung durch die Kolloide der Gewebe und des Plasmas hindeuten. Durch Zusatz von Kolloiden (Pferdeserum) zur Durchspülungsf. wird die Fl. in der Blutbahn festgehalten, und der Übertritt in die Gewebe verhindert. Der Einfluß der Kolloide auf den Flüssigkeitsaustausch läßt sich am Froschpräparat auch vom Gewebe her demonstrieren. Wenn man in einen Schenkel des Froschpräparates 0,5 bis 1 ccm verdünntes froschisotonisches Serum oder reines Serum injiziert, in das andere Bein die gleiche Menge Frosch- oder Säugetier-Ringerlsg.; so wird stets das Bein, dessen

Eiweißgehalt erhöht wurde, viel stärker ödematös bei der Durchspülung mit Ringer-Lsg. als das andere. Auch der Austritt der Gewebefl. in die Gefäße wird durch die künstliche Eiweißanreicherung erschwert, wenn sie hinterher mit hypertotonischer Zuckerlsg. durchströmt werden. Die wasseranziehende Wrkg. einer hypertotonischen Durchspülungsfl. tritt namentlich dann zutage, wenn ihr ein Kolloid zugesetzt wird. Der Vergleich einer Frosch-Ringerlsg. (enthaltend 0,6% NaCl, 0,075% KCl, 0,1% CaCl₂; $\Delta = 0,360$), die mit dest. W. auf die Hälfte verd. war, mit salzfreiem, dialysiertem Serum ergibt innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Wasseraustritt ins Gewebe. Das große Wasseranziehungsvermögen der Serumkolloide läßt sich nicht allein durch den osmotischen Druck derselben erklären, es ist vielmehr eine Funktion des Quellungsdruckes der gel. Eiweißkörper, der sich durch vergleichende Verss. mit Krystalloidslgg. von bekanntem osmotischen Druck zu durchschnittlich 1,9 Atmosphären errechnete und ungefähr denjenigen einer n. 0,2—0,3%ig. NaCl-Lsg. entspricht. Die an den Gelen gemachten Erfahrungen, wonach die Ionisation der Eiweißkörper in enger Beziehung zum Quellungsdruck steht, läßt sich auch auf den Quellungsdruck der gel. Eiweißkörper übertragen, indem gezeigt werden konnte, daß durch geringe Zusätze von Säuren und Alkalien zum dialysierten Serum eine stärkere Wasserbindung in den durchströmten Gefäßen herbeigeführt werden konnte. Die vergleichende Unters. verschiedener unter sich isosmotischer, hypertotonischer Krystalloidslgg. — 23% Glucose, 4% NaCl, 5,7% Na Citrat — ergab, daß die hypertotonische Glucoselsg. den Salzlsgg. überlegen ist, was sich durch die relativ geringe Diffusionskonstante des Traubenzuckers erklärt. Auch der verschiedene Einfluß der verschiedenen Salze auf den Quellungsdruck spielt eine Rolle. Harnstoff, welcher eine hohe Diffusionskonstante besitzt und den Quellungsdruck erniedrigt, wirkt nicht ödemwidrig. Die Disaccharide, Rohrzucker und Milchsücker, wirken in äquimolekularer Lsg. stärker ödemwidrig als Glucose. Die für den Flüssigkeitsaustausch der Froschpräparate als maßgebend erkannten Faktoren, der osmotische Druck und der Quellungsdruck im Plasma und in den Geweben, werden auch zur Erklärung für die physiologischen und pathologischen Diffusionsvorgänge im Tierkörper herbeigezogen, wobei insbesondere den durch mannigfache Ursachen (Säuerung, Ionisation usw.) bedingten Änderungen des Quellungsdruckes eine bedeutungsvolle Rolle zugeschrieben wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 336—92. 19/7. Frankfurt, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GÜ.

William Hartree und Archibald Vivian Hill, *Der spezifische elektrische Widerstand des Froschmuskels*. (Vgl. HARTREE und HILL, Journ. of Physiol. 55. 133; C. 1921. III. 567.) Die spezifische Leitfähigkeit des Froschmuskels entspricht bei allen Temp. zwischen 0 u. 50° der einer 0,36%ig. NaCl-Lsg., also einer halb so starken Lsg. als derjenigen, mit welcher der Muskel sich im osmotischen Gleichgewicht befindet. (Biochemical Journ. 15. 379—82. [30/4.] Cambridge und Manchester, Physiol. Labb.) ARON.

Fritz Hildebrandt, *Über die chemische Wärmeregulation schildrüsenloser Ratten*. Das Studium des Gassstoffwechsels an thyreoidektomierten Ratten sollte entscheiden, ob entsprechend den Feststellungen von MANSFELD (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 184. 281; C. 1921. I. 303) der Schilddrüse in der Regulierung des Wärmehaushaltes eine dominierende Rolle zukommt. Es zeigte sich weder qualitativ, noch quantitativ ein Unterschied in der chemischen Wärmeregulation zwischen n. und schildrüsenlosen Ratten, bzgl. prozentuale Steigerung des Umsatzes. Bei den unterkühlten Tieren zeigte sich eine bedeutende Erniedrigung der Respirationkoeffizienten, die wahrscheinlich auf eine CO₂-Retention zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 330—35. 19/7. Heidelberg, Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

K. Komuro, *Hat der Geschmackssinn einen Temperaturkoeffizienten? Wenn der*

Geschmack rein chemischer Natur wäre, müßte er von der Temp. abhängig sein. Angestellte Verss. ergaben folgendes: Der Schwellenwert wird bei steigender Temp. niedriger, besonders deutlich (ca. 100%), wenn man die Werte bei 10 u. 20° vergleicht, sehr viel weniger deutlich bei 20—40°. Der Schwellenwert, durch Aufspritzen erhalten, ist viel niedriger als der durch Eintauchen der Zunge erhaltene, wegen der größeren Oberfläche der Fl. Letzterem ist der durch Aufpinseln erhaltene fast gleich. Durch mechanische Reizung, noch mehr durch chemische, mittels CO-haltigen W., wird der Schwellenwert erhöht. — Vf. schließt aus dem stark verminderten Einfluß der Temp. über 20°, daß der Geschmack keine rein chemische Erscheinung sein kann und keinen Temperaturkoeffizienten besitzt, sondern daß die Resultate vielmehr im Sinne einer physikochemischen oder kolloidchemischen Geschmackstheorie sprechen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 5. 572—79. 1/7. Utrecht, Physiol. Lab. d. Univ.) GROSZFELD.

P.-I. Elizalde, D. Vivoli und F. Martínez, *Ultramikroskopische Prüfung des Citratblutplasmas*. In Krankenblut wurden auf diesem Wege zuweilen verschiedene bewegliche Formen gefunden, über deren Natur und etwaige Beziehungen zur Krankheit noch Unterss. vorgenommen werden. (C. r. soc. de biologie 85. 318 bis 319. 9/7. [10/5.*] Buenos-Aires, Inst. d'Anatomie pathol. de la Fac. de méd.) SP.

A. Chauffard, P. Brodin und Zizine, *Über den Zuckergehalt des Blutes im Verlauf von Lebercirrhosen und über seinen Zusammenhang mit der künstlich hervorgerufenen Ernährungsglykosurie*. Als allgemeine Regel fanden Vff. bei Lebercirrhosen Urobilinurie, Chohalurie und Hyperglykämie, letztere fast konstant, wenn auch in verschiedenem Grade. Bei 10 von 11 darauf untersuchten Kranken trat nach 150 g Glucose auf nüchternen Magen Glykosurie auf. Bei beträchtlicher Hyperglykämie konnte sehr entwickelter Nebenkreislauf (Zeichen für hohen Druck in der tiefen Portalvene?) festgestellt werden. (C. r. soc. de biologie 85. 305—7. 9/7.*) SP.

M. Loeper, Debray und J. Tonnet, *Die Wirkung der Radiotherapie auf den Durchtritt der Eiweißstoffe aus den Tumoren in das Serum*. (Vgl. LOEPER und TONNET, Progr. méd. 47. 397; C. 1921. I. 926.) Während der Ra-Behandlung nehmen in den Geschwülsten die Eiweißstoffe und besonders die Globuline noch zu, und gleichzeitig scheint ein beträchtlicher Teil dieser Eiweißstoffe in das Blutserum überzutreten, der Gehalt an Eripsin und Eiweißabbauprodukt. in diesem aber sich zu vermindern. (C. r. soc. de biologie 85. 279—81. 9/7.*) SPIEGEL.

A. Calmette, A. Boquet und L. Nègre, *Beitrag zum Studium des mit Galle behandelten Tuberkelbacillus*. (Vgl. CALMETTE und GUÉRIN, Ann. Inst. Pasteur 34. 553; C. 1920. III. 777.) Es werden Mitteilungen über die Wrkg. einmaliger Einimpfung der durch Gallenzüchtung veränderten Bacillen auf Meerschweinchen, Kaninchen, Hund, Affen und Pferd, über diejenige wiederholter Impfung beim Meerschweinchen u. Pferd, von Impfung tuberkelkranker Tiere gemacht u. schließlich die Erreichung eines Schutzes gegen den virulenten Bacillus beim Meerschweinchen durch Impfung mit dem veränderten behandelt. In dieser Beziehung läßt sich vorläufig nur sagen, daß die intrakardiale Vorbehandlung die Entw. der Infektion durch virulente Bacillen wesentlich verändert. (Ann. Inst. Pasteur 35. 561 bis 570. September.) SPIEGEL.

R. Kraus, Bonorino Cuenca und A. Sordelli, *Über die Verhütung der Serumkrankheit durch Anwendung des Diphtherie- und Tetanusserums von immunisierten Rindern*. Die Schäden der Serumkrankheit können zum großen Teil vermieden werden, indem man das auf seine Unschädlichkeit in einer großen Zahl von Fällen geprüfte Diphtherie- und Tetanusserum von immunisierten Rindern präventiv und kurativ angewendet. (Münch. m.-d. Wehschr. 68. 1244—46. 30/9. Buenos Aires, Depart. Nac. de Higiene; Hospital Muniz.) BOBINSKI.

W. Falta, F. Höglner und A. Knobloch, *Über alimentäre Urobilinogenurie*

(Gallenprobe). Das Auftreten deutlicher Mengen von Urobilinogen im Harn ist pathologisch und beruht entweder darauf, daß die Leber gegenüber dem n. Angebot von Urobilinogen insuffizient ist, oder daß bei gesteigerter Gallenproduktion infolge vermehrten Blutzerfalles das Angebot an Urobilinogen die n. Funktionsbreite der Leber übersteigt. Das vermehrte Angebot kann nun alimentär erfolgen durch Zufuhr von Galle. Vf. haben Versuchspersonen „Fel tauri siccum“ zu 3 g eingegeben und gefunden, daß in Fällen, wo eine Leberschädigung vorlag, die Gallenprobe positiv ausfiel. (Münch. med. Wchschr. 68. 1250—51. Wien, Kaiserin-ELISABETH-Spítal.)

BORINSKI.

Wolfgang Heubner und **Robert Meyer-Bisch**, *Über Sulfat- und Esterschwefelsäure in normalen und pathologischen Körperflüssigkeiten*. In n. menschlichem Blutserum wurde in Übereinstimmung mit GÜRBER (Verhandl. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1893/94) und DE BOER (Journ. of Physiol. 51. 211; C. 1918. I. 212) über 0,02% Sulfation nachgewiesen; bei Enteiweißung scheint es vollständig vom Coagulum adsorbiert zu werden. In entzündlichen Exsudaten seröser Höhlen fanden sich ca. $\frac{2}{8}$ des Serumwertes an Sulfation, daneben Esterschwefelsäure in geringerer Menge. Nach parenteraler Schwefelinjektion bei Gelenkkranken war im Stadium der fieberhaften Rk. die Esterschwefelsäure des Blutserums vermehrt, so daß sie auch nach Enteiweißung nachgewiesen werden konnte. In einem Gelenkerguß wurde erheblich mehr Esterschwefelsäure gefunden als in den Exsudaten seröser Höhlen. (Biochem. Ztschr. 122. 120—27. 26/9. Göttingen, Pharmakol. Inst. und Med. Klin.)

BORINSKI.

Martin Mayer, *Über ein unsichtbares Stadium bei pathogenen Protozoen (Piroplasma, Anaplasma und Trypanosomen)*. Bemerkungen zu der Arbeit von KRAUS, DIOS und OYARZABAL (Münch. med. Wchschr. 68. 867; C. 1921. III. 898.) (Münch. med. Wchschr. 68. 1256. 30/9. Hamburg)

BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

Erich Reinau, *Wissenschaft und Mystik. (Gesichtspunkte zu den kritischen Bemerkungen Dr. A. Rippels über meine Arbeit: „Kohlensäure und Pflanzen“)*. (Vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 26. 329; C. 1921. I. 295.) Erwiderung auf die von RIPPPEL (Landw. Ztg. 70. 7; C. 1921. III. 78), gemachten kritischen Bemerkungen. (Landw. Ztg. 70. 197—200. 1/5. u. 15/5. Steglitz.)

BERJU.

August Rippel, *Zur Richtigstellung (Erwiderung auf E. Reinaus „Wissenschaft und Mystik“)*. (Vgl. Landw. Ztg. 70. 197; vorst. Ref.) (Landw. Ztg. 70. 314—15. 1/8. u. 15/8. [Juni.] Breslau, Agrikulturchem. u. Bakteriolog. Inst. d. Univ.)

BERJU.

J. Schröder, *Experimentelle Beiträge zum Nutzen von Ackerbau und Viehzucht in den rioplatensischen Republiken*. Auf Grund von Unterss. der Böden in Uruguay kommt Vf. zu dem Resultat, daß dieselben genügend Kali und N enthalten, aber wenig Ca und P. Düngung mit Phosphat verbessert daher die Ernten ganz erheblich, und zwar am stärksten Knochenmehl, etwas weniger Thomasschlacke und Superphosphat. Durch Anwendung anderer Samenarten kann oft eine Verbesserung des Ertrages erreicht werden. Beize der Saat mit Formol und CuSO_4 wird empfohlen. Die Bearbeitung des Bodens und Entfernung von Unkraut ist oft ungenügend. Für Weideland wird Düngung mit Salpeter und Knochenmehl empfohlen; ferner künstliche Bewässerung. Neben dem Unkraut sind auch tierische Schädlinge zu bekämpfen. Es wird eine tabellarische Übersicht über den Nutzwert von Futterpflanzen gegeben. (Agros. [3] 4. 156—80. März und Juni. Montevideo. Sep vom Vf.)

A. MEYER.