Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 25.

21. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Bianchi Arnaldo, Amato Amato. Nachruf. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 389. August.)

O. Scarpa, Gino Galeotti. Nachruf. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 389. August.)

GRIMME.

Bernard Dyer, John Hughes †. Nachruf. Kurze Würdigung seiner Tätigkeit als Agrikulturchemiker. (Analyst 46. 353—54. Sept.) RÜHLE.

Hawksworth Collins, Die fünf Hauptgrundlogen der Zusammensetzung und des Feinbaues der chemischen Elemente. (Vgl. Chem. News 121. 243; C. 1921. I. 977.) Die in den früheren Arbeiten ausführlich behandelten Grundlagen wurden nochmals zusammengestellt und deren fünfte: Zus. der schwereren Elemente aus einfacheren, an Beispielen näher erläutert. Insbesondere wird eine Regelmäßigkeit für 9 Elementenpaare aufgewiesen, deren At.-Geww. sich voneinander um 90 Einheiten unterscheiden, z. B. Ru-B, Rh-C, Pd-O u. a. m. Die Zahl liegt nahe dem At.-Gew. des Zr, und es wird gezeigt, daß die betreffenden Elemente besonders häufig in der Natur gemeinsam mit Zr vorkommen. Weiter werden für 26 Elemente mineralogische u. valenzckemische Betrachtungen herangezogen zur Demonstration des früher aufgewiesenen häufigen V. von Vielfachen der Zahl 23 (Na) als At.-Gew., sowie der Zus. komplizierterer aus einfacheren Elementen. (Chem News 121. 182—85. 15/10. 1920.)

F. H. Loring, Atomenergie und Sonnenstrahlung. Vf. bringt Volumkontraktion und radioaktive Prozesse in der Sonne, die allgemein als Quellen ihrer Energieausstrahlung angesehen werden, in ursächlichen Zusammenhang. Es erscheint wahrscheinlich, daß der radioaktive Zerfall durch den hohen Kontraktionsdruck eingeleitet oder befördert wird, und so die äußere Sonnenatmosphäre bestäudig der Beschießung durch Kernteile u. Elektronen ausgesetzt ist, die Gasionisation hervor-In diesem Sinne würde die Abwesenheit der Spektrallinien gewisser Elemente in der Sonnenstrablung so zu deuten sein, daß die Atome dieser Elemente durch das α-Teilchenbombardement aufgespalten wären. Die Abwesenheit des N-Spektrums in der Sonnenstrahlung ist eine Stütze dieser Auffassung. Auf Grund der Daten von SAHA (Philos. Magazine [6] 40. 472. 809; C. 1921, I. 2) stellt der Vf. eine Tabelle auf, welche zeigt, daß diejenigen Elemente, von denen RUTHER-FORD H-Atome von großer Reichweite erhielt, im allgemeinen den Elementen entsprechen, die in der Sonne nicht vorgefunden worden sind. (Chem. News 122. 219 KYROPOULOS. bis 220. 13/5.)

W. Kossel, Die Valenzkräfte im Lichte der neueren physikalischen Forschung. (Vgl. Naturwissenschaften 8. 978; C. 1921. III 512.) Es kann als erwiesen gelten, daß die Valenzkräfte elektrischer, und zwar vorwiegend, wenn nicht rein elektrostatischer Natur sind, und es soll untersucht werden, in welchem Umfang sich die atombindenden Kräfte rein als elektrostatische deuten lassen. Dabei kann die durch die Unterss. namentlich von Bohr als berechtigt anzusehende Voraussetzung gemacht werden, daß das Coulombsche Gesetz auch für die kleinen Abstände, wie die Atomdimensionen sie bilden, gültig ist. Dann wirkt aber jede Ladung auf jede andere, und es ist nicht mehr möglich, Einzelkräfte zwischen zwei Atomen anzunehmen, wie sie durch den Valenzstrich angedeutet werden. Am leichtesten

III. 3. 100

gewinnt man einen Einblick in das hier zu behandelnde Problem, wenn man von den Ionenbildnern und ihren Verwandten (den heteropolaren Verbb. nach ABEGG ausgeht, bei denen Einzelteile der Molekeln Elektronen auszutauschen vermögen, die sich nach dem Austausch voneinander trennen. In bezug auf den ersten Vorgang, den der Aufladung (vgl. den Vortrag von LADENBURG, Ztschr. f. Elektrochem. 26, 262; C. 1920. III. 365) folgt aus dem Bohrschen Atommodell, in dem alle Elektronen gleichwertig sind, daß ein neu eintretendes Elektron sich mit den schon vorhandenen in das Gleichgewicht setzen muß, so daß in Verb. mit der sehr schnellen Bewegung, in der sich die Elektronen befinden, eine gleichförmige Verteilung der Ladungen der Elektronen über die Schale, auf der sie sich befinden, erfolgt. Dann kann man aber den Satz der Potentialtheorie anwenden, demzufolge elne gleichmäßig auf einer Kugelfläche verteilte Ladung nach außen, d. h. außerhalb des Kugelradius so wirkt, als ob die Ladung im Zentrum vereinigt wäre. Die Elektronenladung fällt dann räumlich mit der Kernladung zusammen, nach außen wirkt die Differenz beider, und ein Ion, welches an seiner Oberfläche ein Elektron aufnahm, scheint dessen Ladung im Mittelpunkt zu tragen. Die Folgen des Vorhandenseins dieser Zentralkräfte werden weiter untersucht. Dabei ergibt sich, daß in Gemäßheit des von NERNST (1893) ausgesprochenen Gedankens die Trennungsarbeit zweier Ionen, z. B. von Na und Cl', um so kleiner sein muß, je größer die DE. des Mediums ist, in dem die Trennung erfolgt. Ferner wirkt jedes Ion nicht nur auf einzelne andere, sondern auf jedes andere, iasbesondere anziehend auf jedes entgegengesetzt geladene, so daß seine Kräfte nicht abgesättigt sind, wenn es die zur Neutralität notwendige Zahl erhalten hat (BaCl, bildet in den Lsgg. Ba", BaCl', BaCl, BaCl, vielleicht sogar BaCl,"), und allgemein können die polaren Komplexbildungen mit ihren der Einzelkrafttheorie zuwiderlaufenden Nebenvalenzkräften als Beispiele für die Anzichung beliebiger entgegensetzter Ladungen angesehen werden. Ferner läßt sich leicht zeigen, daß die bindenden Kräfte tatsächlich an der Ladung hängen (NH, bildet mit H, aber nicht mit H, den Ammoniumkomplex, weil im letzteren Fall die + Ladung fehlt, auf die N" anziehend wirken kann), und daß die Größe der Kräfte in der Molekel der Herkunft aus elektrostatischen Vorgängen entspricht. So wird in der Reihe NaOH, Mg(OH), Al(OH)₈, Si(OH)₄, PO(OH)₈, SO₂(OH)₂, ClO₂(OH) die Abtrennung eines OH'-Ions immer schwieriger, weil das immer stärker positiv werdende Zentralatom den O" stärker und stärker fesselt, und aus demselben Grund wird die Abtrennung des H' immer leichter. Ebenso muß beim Mn mit steigender Wertigkeit der basische Charakter mehr und mehr abnehmen. Der Grund dafür, daß sich die Ionen P.", S.", Cl. nicht in Lsgg. vorfinden, liegt ebenfalls in ihrer starken + Ladung, welche bewirkt, daß sie aus dem H.O den O" an sich ziehen, den H' abstoßen, so daß eie nicht mehr als hydratisierte Ionen, sondern als Säurcreste erscheinen. Noch fester sind die An- und Einlagerungsverbb. des NHs, weil der Stickstoff drei negative Ladungen trägt und gleichzeitig den kleinsten Radius hat.

Um den Übergang von den bisher betrachteten heteropolaren zu den homöopolaren Verbb. zu finden, betrachtet Vf. die Reihe NaF, MgF₃, AlF₃, SiF₄, PF₅, SF₆, deren beide Anfangsglieder Gitter nach Art des NaCl bilden, bei dem ein Na 6Cl'-Ionen in gleicher Entfernung gegenübersteht, so daß es sich 5 fremden Ionen ebensoweit genähert hat wie dem zu seiner eigenen Molekel gehörenden. Ein solches Eindringen in fremde Molekeln ist bei dem letzten Glied, bei dem das +S-Atom vollständig von den -F-Atomen umhüllt ist, nicht mehr möglich. Deshalb kann die Bindung von Molekel zu Molekel hier nicht mehr auf der Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen beruhen; das Gitter ist, und Ähnliches trifft für die vorhergehenden Verbb. zu, ein Molekülgitter. Die Verschiedenheit der Bindung erkennt man an der Lage der Kpp. Während bei den Verbb., bei denen die

Bindung zwischen den Molekeln elektrostatisch durch die Zentralatome ersetzt ist, die Kpp. und FF. fallen, wenn das F durch Cl, Br und J ersetzt, tritt bei den Verbb. vom Typus des SF₈ das Umgekehrte ein. Bei ihnen ist anzunehmen, daß die Bindung durch die äußeren Halogenatome erfolgt, welche auch die Ursache für die Entstehung der zweiatomigen Molekeln dieser Elemente ist. Diese Bindung ist allen am Schluß der Perioden des natürlichen Systems stehenden Reihen gemeinsam, deren Glieder zur Abgabe von Elektronen sehr wenig geneigt, z. T. sogar "elektronengierig" sind und im festen Zustand keine fremden Elektronen zwischen sich dulden, daher ausgesprochene Isolatoren sind. Nach der von Debye in einer inzwischen erschienenen Arbeit geäußerten Ansicht ist die Influenzwirkung der Atomfelder auf andere Atome als Ursache dieser anziehenden Kräfte anzusehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 314-23. 1/9. 25. [21-23/4*] Halle a. S.) Böttger.

Joseph Erlich, Ein neues Gesetz der physikalischen Chemie: das Gesetz der Veränderlichkeit. Vf. stellt eine Regel auf, sofort die Veränderlichkeit eines Systems zu finden, wenn nur die Konzz. einer Phase veränderlich sind, die übrigen Größen der GIBBSschen Phasenregel dagegen konstant bleiben. Unter diese Regel fallen vor allem die reversiblen Systeme, zu denen die Gase einschließlich Dämpfe gehören, d. h. also fast alle Körper in einer bestimmten Temperaturzone. Für den Fall, daß Gase umkehrbare Rkk. eingehen, wird an Hand einiger Gleichungen abgeleitet: wenn Gase an umkehrbaren Rkk. teilnehmen, so ist Veränderlichkeit des Systems gleich der Anzahl der Gase. In umkehrbaren Rkk., an denen nicht gasförmige Körper teilnehmen und die bei konstantem Volumen vor sich gehen, ist die Veränderlichkeit des Systems gleich der Anzahl der an der Rkk. beteiligten Stoffe, vermindert um 1. - Diese Gesetze haben auch Geltung für physikalische Vorgänge, z.B. für Verdampfung und Verflüssigung, für Sublimation, Lösung, Übergang von allotropen Modifikationen. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 3, 246-50, 15/8, Lyon, Inst. de Chimie.) GERLACH.

Theodore W. Richards und Enmett K. Carver, Eine kritische Studie über die Messung der Oberstächenspannung durch die Steighöhe in Capillaren mit Daten für Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äther und Dimethylanilin. 2. Abhandlung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1668; C. 1919. IV. 857). Vff. haben die Frage, ob der Meniscus der Flüssigkeitsoberfläche in einer Capillare die den obersten Teil der Innenwand der Kapillarröhre genau berührt oder nicht, experimentell durch ein optisches Verf. untersucht und gefunden, daß der Kontaktwinkel = 0 ist, wenn die Glasoberfläche sorgfältig gereinigt ist und die Verdampfung der Fl. verhindert wird. Sie bestätigen ferner durch eine Reihe von Verss. die von Lord RAYLEIGH (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 184, 1716.) für die durch capillare Anziehung in einer weiten Röhre emporsteigende Flüssigkeitsmenge und entwerfen auf Grund von Messungen an H.O. CaHai A. und CHCla für Röhren von mittlerem Durchmesser (9,3 mm) eine Kurve, welche die Abweichungen der in dieser Röhre beobachteten Steighöhen von denjenigen, welche sich nach der Lord RAYLEIGHschen Formel für weite Röhren berechnen, als Funktion der Capillaritätskonstante darstellt. Diese Knrve fügt sich gut zwischen die theoretischen Kurven für sehr weite und für sehr enge Röhren ein. Das Kalibrieren von Röhren mittels Auswägen eines Quecksilberfadens wird durch die Anwesenheit einer Luftschicht zwischen dem Faden und der Röhrenwand nicht wesentlich beeinflußt, außer vielleicht in sehr engen Röhren. Eine Kurve wird gezeichnet, welche den Fehler, der durch die elliptische Form des Capillarenquerschnitts für verschiedene Werte des prozentualen Überschusses der großen Achse über die kleine abzulesen gestattet. Für 6 Fll. wurde der Unterschied zwischen der capillaren Steighöhe in Luft und im Vakuum gemessen. Der Einfluß auf den Wert der Oberflächenspannung beträgt in den meisten Fällen weniger als 0,5%. Die folgenden 100*

Werte wurden für die Oberflächenspannung von Fll. in Luft (in Dyn/cm) erhalten: H₂O 72,73; C₆H₆ 28,88; C₇H₈ 28,43; Ä. 16,96; CHCl₈ 27,14; CCl₄ 26,77; C₆H₅ N(CH₈)₂ 36,56. Entfernung der Luft erhöht die Oberflächenspannung bei H₂O um 0,02, C₆H₆ um 0,14, CHCl₃ um 0,10, CCl₄ um 0,18, Ä. um 0,05, C₆H₅ NH(CH₈)₂ um 0,10 Dyn/cm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 827—47. April [2/2.] W. GIBBS Memorial Lab. HAVARD Univ.)

Victor Lenher und George M. Bishop, Einige Untersuchungen über Seifenlösungen II. (I. Lenher und Buell, Journ Ind. and Engin. Chem. 8. 701; C. 1918. I. 679). Die Unterss. über die emulgierende Wrkg. von Seifenlsgg. auf Öle wurden früher (l. c.) meist bei 25° ausgeführt, diesmal bei 100°, weil das den tatsächlichen Verhältnissen beim Waschen mehr entspricht. Als Seife diente wieder Na-Oleatlsg; die Öle (Baumwollsamen-, Mais-, Leinöl, Oliven-, Raps-, Peanußöl, Sesam-, Castor- und Spermöl) waren gute Handelsöle. 10 ccm Öl wurden mit 3 ccm ½10° n. Na Oleatlsg. und 87 ccm W. bei 100° 5 Min. verrührt, dann vom Wasserbade genommen und 5 Min. weggestellt. Hatte sich Öl abgeschieden, so war zu wenig Seife vorhanden; der Vers. wurde dann mit mehr Seifenlsg. wiederholt (mit W. stets zu 100 ccm ergänzt), bis die Emulsion 5 Min. Bestand hatte. Eine längere Dauer ist nicht erforderlich, da auch beim Waschen die emulgierende Wrkg. nicht länger anhält. Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen und Kurven zusammengefaßt; sie zeigen, daß Emulgieren wenigstens einer der wichtigsten Umstände bei der reinigenden Wrkg. der Seife ist. (Journ. Physical Chem. 22. 68—72. Januar 1918.)

Victor Lenher und George M. Bishop, Einige Untersuchungen über Seifenlösungen III. (II. Mitt., Journ. Physical Chem. 22. 68; vorst. Ref.). Vff. haben in Ergänzung der Arbeiten von SPRING (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29. 365; C. 1910. I. 2145) über das Verh. von Seifenlsgg. gegen Ruß, kolloidales Eisenhydroxyd, SiO₂ und Ton verschiedene Arten von C auf ihr Verh. gegen Seifenlsgg. geprüft und dabei gefunden, daß diese Seife in verschiedenem Maße adsorbieren, und zwar ansteigend vom Graphit aus Ceylon über Weidenholzkohle zu Tierkoble, die die größte Wrkg. entfaltete. (Journ. Physical Chem. 22. 95—98. Febr. 1918.) RHLE.

Edwin H. Hall, Der Peltiereffekt. Es wird in Fortsetzung der Arbeit (Proc. National Acad. Sc. Washington. April 1918) für die Peltierwärme, die beim Übergang von 10 Coulombs vom Metall a zum Metall \beta absorbiert wird, die Formel $\pi = (k_f/k)_{\beta} \cdot \lambda_{\beta} - (k_f/k)_{\alpha} \cdot \lambda_{\alpha}$ gegeben $(k_f/k) = \text{Bruchteil freier Elektronen}, \lambda = 1$ THOMSONsche spez. Wärme der Elektrizität). Dabei gründet sich Vf. auf die Tatsache, daß bei gleicher Temp. beider Metalle zwischen den freien Elektronen in ihnen Gleichgewicht besteht, und an der Lötstelle kein Elektronenübergang stattfindet. Aus den in (Thomsoneffekt und Wärmeleitfähigkeit, Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 139; C. 1921. III. 840) gemessenen Zahlen für k_t/k und λ , die Vf. als ungenau und teilweise fehlerhaft bezeichnet, wird π berechnet und für die Kombination zahlreicher Metalle mit Bi bei 0 und 100° mit den direkt von BEIDG-MAN (Pr. Am. Acad. Arts and Sci. 52. 638) gemessenen Werten von π verglichen. Da die Übereinstimmung sehr schlecht ist, werden die bestimmten (l. c.) Werte von k,/k und λ durch neue, crsetzt, die den l. c. gegebenen Bedingungen ebenfalls genügen. So wird bei 0° die Übereinstimmung ausreichend, für 100° lassen sich die Unstimmigkeiten nicht beseitigen. BRIDGMANS Verss. über den Peltiereffekt, der beim Elektronenübergang von komprimierten zu unkomprimierten Stücken gleichen Metalls stattfindet, entsprechen qualitativ der Theorie des Vfs. Dieser nimmt an, daß durch Druckvermehrung kilk verkleinert wird. Die Theorie fordert also im allgemeinen, wenn der Effekt nicht durch eine Vergrößerung von & überkompensiert wird, eine positive Wärmeabsorption, die BRIDGMAN auch in 14 von 20 untersuchten Fällen findet, während nur 3 Fälle für sämtliche Versuchsbedingungen eine negative Absorption liefern. (Proc National Acad. Sc. Washington 7. 62-66. 15/2. 1921. [16/11. 1920.*] HARVARD Univ.) WOHL.

C. H. Bosanquet und Harold Hartley, Angaben über den Kontaktwinkel. Der Kontaktwinkel ω zwischen W. und festem Paraffin wird aus der Depression des W. in einer Capillare aus Paraffin berechnet und durch direkte Messung bestimmt. Bei Methode 1 wurde eine Glascapillare im Innern sorgfältig mit Paraffin überzogen, die Messung wurde an einem bis zur Ruhestellung steigenden Wassermeniskus ausgeführt, die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert betrug $4^{\circ}l_{0}$, mit dem Wert 73,4 Dyn/cm für die Oberflächenspannung des W. berechnet sich ω zu 106° 57' bei 14° . Direkt wurde der Kontaktwinkel bestimmt, indem eine mit Paraffin überzogene Platte teilweise in W. getaucht und um eine horizontale Achse gedreht wurde, bis die Oberfläche des W. an der Berührungsstelle mit der Platte eine horizontale Ebene bildete. Die durchnittliche Abweichung vom Mittel betrug 31', für ω ergab sich 106° 28'. Dieser Wert wird als zuverlässiger betrachtet.

MAGIE (Philos. Magazine 26. 162. [1888] hatte für Essigsäure, Terpentin, Ä. u. W. endliche Kontaktwinkel mit Glas gefunden. Zur Prüfung dieses Ergebnisses füllte Vf. ein Glasgefäß mit ebenen Boden mit geringen Mengen dieser Fll. und kippte es, bis die Fll. ein Prisma von etwa 5° bildeten. Ein durch die Fll. hindurch beobachteter, parallel zur brechenden Kante gezogener Strich müßte, wenn ein endlicher Kontaktwinkel vorhanden wäre, für eine bestimmte Stellung des Auges verschwinden. Das war bei keiner Fl. der Fall, die untersuchten Kontakt-

winkel sind also sämtlich gleich 0.

Der Kontaktwinkel zwischen Azobenzol und W. wurde erstens nach der Methode der drehbaren Platte, zweitens durch Messung der capillaren Erhebung von W. zwischen zwei durchscheinenden Azobenzolplatten im Abstand von < 1 mm, drittens durch Ausmessung der Dicke großer Wassertropfen auf einer horizontalen Azobenzolplatte bestimmt. Im Mittel ergab sich $\omega = 77^{\circ}$ bei 15°. (Philos. Magazine [6] 42. 456—62. Sept. Oxford.)

Ernst Beckmann und Otto Liesche, Erweiterung der Ebullioskopie und ihre Anwendung auf binäre Gemische. Theoretischer Teil. Vff. zeigen, daß sich die Gesetze der Ebullioskopie ganz allgemein für ein im Sieden befindliches Gemisch zweier Bestandteile formulieren lassen, unabhängig davon, ob der eine Bestandteil in dem anderen 1. oder unl. ist, u. ob der eine Bestandteil mit dem anderen flüchtig ist oder nicht. Von einer ähnlichen Überlegung wie NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 128. [1891.]) ausgehend, bezeichnen die Vff. mit P, N' den Partialdampfdruck und die in einem abgegrenzt gedachten Volumen der Dampfphase befindliche Molzahl des einen Bestandteils, und mit p, n' den Partialdruck u. die in dem gleichen Dampfvolumen befindliche Molzahl des anderen Bestandteils. Ist der äußere Druck B, so ist nach Dalton: $P = B \cdot \frac{N'}{N' + n}$ (1.). Die Vereinigung dieses Ausdruckes

mit der Raoultschen Gleichung in der Form: $P=P_0\cdot\frac{N}{N+n}$ (2.), wo N u. n die Molzahlen der beiden Bestandteile in einem bestimmt abgegrenzt gedachten Volumen der Lsg. sind, führt zu der Gleichung: $P_0\cdot\frac{N}{N+n}=B\frac{N'}{N'+n'}$ (3.). Vff. zeigen, daß die Gleichung allgemein für die Ebullioskopie binärer Gemische angewandt und auf kompliziertere Gemische ausgedehnt werden kann, indem die Feststellung des absol. Kp. die Kenntnis der Größe P_0 mit Hilfe von Dampfdrucktabellen, -kurven oder -formeln vermittelt.

Statt der Dampfdruckkurve des einen Bestandteils kann auch seine ebullioskopische Konstante E dienen, allerdings nur mit gewissen Einschränkungen in bezug auf die Konzz. der Lsgg., sowie der Dampfphase u. der davon abhängigen Kpp. Differenzen. An Stelle der Best, des absol. Kp. tritt dann die Ermittlung der Siedepunktsdifferenz A gegenüber dem gleichen Bestandteil im reinen Zustand unter dem gleichen außeren Druck B. Die Einführung der Siedepunktsdifferenz A u. der ebullioskopischen Konstanten E in die obige umgeformte Gleichung liefert die speziellere ebulioskopische Gleichung: $\Delta = E(n-n')$ (4), deren Ableitung und Anwendung auf kleine A.Werte und auf die Bedingung beschränkt sind, daß n' hinter N' weit zurück bleibt. Je nachdem man in Gleichung (3.) oder (4.) n' oder n gleich Null setzt, erhält man einen der beiden Grenzfälle, in denen der zweite (durch kleine Buchstaben charakterisierte) Bestandteil nicht flüchtig oder im ersten Bestandteil nicht l. ist. Bei der Erörterung der Gültigkeit der allgemeinen Gesetze (1.), (2.) und (3.) haben sich die Vff. auf die Frage beschränkt, inwieweit diese einfachen Gesetze als Postulate in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz und dem Verteilungssatz zur Deutung des Molekularzustandes der zweiten Bestandteile dienen können, oder inwieweit es notwendig, bezw. zweckmäßig erscheint, durch spezifische (nicht kolligative) Stoffkonstanten kompliziertere Gleichungen heranzuziehen, ohne die Herkunft der Gesetze selbst zu diskutieren. (Ztschr. f. physik, Ch. 98. 438-54. 30/9, [29/6,] Berlin, Kaiser WILHELM-Inst.) BREHMER.

J. C. Thompson, Latente Verdampfungswärme. Vf. leitet eine Formel für die latente Verdampfungswärme und eine solche für die Beziehung zwischen der molekularen Anzichung und der D. ab. (Chem. News 123. 204-6. 14/10.) Jung.

Irving Langmuir, Mechanismus der katalytischen Wirkung von Platin. Die mit Mischungen von O₂ u. CO, bezw. O₂ u. H₂ im fast vollständigen Vakuum ausgeführten Verss. ergaben, daß in ersterem Falle die Geschwindigkeit der Rk. direkt proportional dem Drucke des O₂ und umgekehrt proportional dem Drucke des CO ist. Mit Erhöhung der Temp. steigt die Verdampfung des CO von der Oberfläche des Pt. Im zweiten Falle liegen die Verhältnisse bei niedriger Temp. ähnlich, bei erhöhter Temp. ist die kleinere oder größere Aktivität des Pt von merklichem Einflusse. (Chem. Age 5. 420—21. 8/10.)

B. Anorganische Chemie.

F. A. Henglein, Molekularvolumina, physikalische Eigenschaften und Molekülmodell der Halogene. Molekularvolumina und physikalische Eigenschaften der Halogene stehen in linearer Bezichung zueinander. Dabei gilt y = ax + b, wo y = physikalische Konstante, x = Atomvolumen beim Kp. ist. In einer Tabelle sind die FF. (absol.), die Kpp. (bei 1 At.), die kritischen Tempp. (absol.), die molaren Schmelzwärmen, die molaren Verdampfungswärmen und die Normalpotentiale (in Volumen) der 4 Halogene mit ihren Atomvolumina zusammengestellt. In einer 2. Tabelle stehen Kpp., FF., kritischen Tempp., molare Verdampfungswärmen der H-Verbb. von Cl, Br, J in Beziehung zu den Molekularvolumina der 3 Verbb. Ferner sind von Cl, Br, J zusammengestellt: Atomrefraktion in organischen Verbb. für die D.Linie, Bildungswärmen der Ionen aus den Elementen, Molekularvolumina der K-Salze, Volumveränderung beim Auflösen der K-Salze, FF. der K-Salze, ihre spezifische Kompressibität und die Kpp. der Na-Salze. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist bis auf die Abweichungen der Fluorverbb. in allen 3 Tabellen recht gut. - Dieses analoge Verb. der Halogene und ihrer Verbb. ist sowohl einer Eigenschaft des Atoms wie des Moleküls, die gerade in der 7. Gruppe des periodischen Systems besonders sinnfällig ist, weil hier die Atome eine äußere Schale mit der Höchstzahl von 7 Valenzelektronen besitzen. - Die Zunahme des Metallcharakters ist bedingt durch die wachsende Zahl der äußeren Elektronen; hierdurch wird die Anziehungskraft auf die inneren

Elektronenringe verkleinert. Der Atomradius nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Umgekehrt wird die Anziehungskraft der einzelnen Atome aufeinander kleiner, daher Abnahme der Dissoziationswärmen der Halogenmoleküle mit steigendem Mol. Gew. — Charakteristisch für die Halogene sind ihre Molekularvolumina, die aus den Atomradien abgeleitet werden können. Die wirkliche Größe der Atomradien kann nach W. Brage, Landé oder Rankine berechnet werden. — Die Halogenmoleküle sind analog und sehr einfach gebaut: 2 Würfel mit Kantenberührung; sie unterscheiden sich nur voneinander durch die Kantenlänge. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 165—71. 8/8. [April]. Danzig, Techn. Hochsch.)

F. H. Loring, Ist der Wasserstoff aus einem ganzzahligen Teil (A) plus einem zusätzlichen Teil (B) und einem rotierenden Elektron (C) zusammengesetzt? Ausgehend von Astons Unterss. (Nature 105. 547; C. 1921. I. 597), aus denen sich mit ziemlicher Sicherheit Ganzzahligkeit aller At.-Geww. mit Ausnahme von H ergibt, diskutiert Vf. die möglichen Ursachen dieser Ausnahme unter Ausschaltung der Möglichkeit der elektromagnetischen Massenkontraktion. Unter der Annahme, daß das Wasserstoffatom aus einem Teil a = 1,0000, einem Teil b = 0,0077 und einem Teil c = 0,00055 (Elektron) besteht, läßt sich die Hypothese, daß alle Elemente Polymere von H (nämlich dessen Teil a) sind, folgerichtig durchführen. a läßt sich dann im periodischen System an die Spitze der 1. Gruppe, oberhalb Li, b an die der 7. Gruppe, oberhalb F stellen, womit die große Affinität zwischen beiden zum Ausdruck gebracht wird, u. gleichzeitig die Stabilität des Komplexes a b. (Chem. News 121. 315—18. 31/12. 1920.)

E. Rutherford, Über die Zusammenstöße von α-Teilchen mit Wasserstoffatomen. Die Scintillationsmethode konnte (vgl. Philos. Magazine [6]. 37. 587; C. 1919. III. 482) durch die Anwendung holoskopischer Linsen von großer Öffnung und von passenden Okularen wesentlich verbessert werden. Zur genauen Best. der Beziehung zwischen der Anzahl und dem Ausstrahlungswinkel der H-Atome bei verschiedenen Geschwindigkeiten der α-Teilchen, der für die Natur und die Verteilung der Kräfte bei derartigen engen Zusammenstößen, bei denen sich die Atomkerne bis auf 3 x 10⁻¹⁸ cm einander nähern, von großer Bedeutung ist, werden im Cavendish-Laboratorium die Methode der elektrischen Wage (Mc Anlag) und die Scintillationsmethode (von CHADWICK und BIELER) angewandt. Nach diesen Verss. ist die in Freiheit gesetzte Anzahl von H-Atomen weit größer als diejenige, die man der Theorie nach von punktförmigen Kernen erwarten sollte, und möglicher Weise sogar größer, als die ursprüngliche Schätzung des Verf. ergab. Die Verss, bestätigen ferner die Beobachtung, daß die H-Atome bei hohen Geschwindigkeiten der a-Teilchen das Bestreben haben, in deren Richtung vorwärts geschleudert zu werden, jedoch nicht um denselben Betrag, der sich aus den früheren Verss. ergab. Chadwick und Bieler konnten zeigen, daß selbst bei den schnellen α-Teilchen eine gewisse Menge H-Atome von geringerer Geschwindigkeit vorhanden ist. Die Messung des Ausstrahlungswinkels und seiner Beziehung zur Anzahl der H. Atome ist sohr zeitraubend, so daß Zahlen, die zum Vergleich von Vers. und Theorie verwendbar sind, noch nicht gegeben werden können. (Philos. Magazine BÖTTGER. [6] 41. 307-38. Februar.)

R. W. Wood, Die Spektra des Wasserstoffs in langen Vakuumröhren. (Chem. News 123. 189. 7/10. — C. 1921. I. 346.)

Jung.

J. Errera, Beitrag zur Kenntnis der Kupferoxydulverbindungen. Bei der Elektrolyse chlorfreier, alkal. Dicarbonatlsgg. entsteht bei Anwendung einer Cu-Anode eine Schicht von Cu₂O u. darüber ein grünes unl. Hydrocarbonat von der Zus. 2 CuCO₂, 2 Cu(OH)₃, H₂O. Sekundär bildet sich ein l. Salz, das wahrscheinlich mit dem von Deville beschriebenen Doppelcarbonat Na₂CO₃, CuCO₃, 3 H₂O identisch ist. Die Veränderungen des Anodenpotentials wurden mittels einer

Normalelektrode Hg | HgO | NaHCO₃ (46 g per l) mit dem konstanten Potential $(E_{\rm H}=0)$ von 0,433 V bei 15° verfolgt. Das grüne Carbonat bildet sich auch bei Drucken bis zu 20 Atmosphären. Eine B. von Azurit war nicht zu bemerken. Bei großer Stromdichte schlägt sich an der Kathode schwarzes Cu nieder, das unter Einw. von Säuren sofort in die rote Modifikation übergeht. (Vgl. FOERSTER und SEIDEL, Zischr. f. anorg u. allg. Ch. 14. 106; C. 97. I. 684.) Die Elektrolyse einer Lsg. von Alkalisilicat liefert bei Anwendung einer Cu-Anode ein unl. Silicat über einer zusammenhängenden Schicht von Oxydul. Die B. von Cu₃O findet auch dann statt, wenn die Anode von innen durch einen Wasserstrom abgekühlt wird.

Die B. von Cu⁺-Salzen nach dem Schema Cu⁺⁺ + Cu = 2Cu⁺, welche für Sulfatlagg. von verschiedenen Forschern (vgl. RECOURA, Acad. des sciences 148. 1105; C. 1909. I. 1972 und ABEL, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 268; C. 1903. I. 268; ferner FOERSTER u. SEIDEL, l. c.) studiert worden ist, findet nach Unterss des Vfs. auch in Lsgg. solcber Säuren statt, die nicht zu den Halogensäuren gehören, z. B. bildet in einer Cu(NOs)s-Leg. bei Anwesenheit von metallischem Cu unter Einfluß des elektrischen Stromes das Cu+-Salz. In der Wärme vollzieht sich die B. bereits ohne elektrische Einw. Die Konz. des CuNO, konnte durch Titrieren mit Permanganat bestimmt werden. Für eine Lsg. von 0,2 n. bei 970 war die Cu++ Konz. der Cu⁺-Ionen 5 × 10⁻⁴ g per 1 und die Konstante $\frac{Cu^{+}}{(Cu^{+})^{3}} = 5 \times 10^{5}$. Die CuNO, Lisgg. bilden ebenso wie die Sulfatlagg. durch hydrolytische Rk. das Oxydul: 2CuNO₈ + H₂O \Rightarrow Cu₂O + 2HNO₈. Durch eine analoge hydrolytische Rk. ist vielleicht das Auftreten von Oxydul an den Anoden in Carbonat- und Silicatlagg, zu erklären. In einer verschlossenen, luftleeren Röhre bildet in W. suspendiertes CuCO3 in Kontakt mit einem Kupferdrabtnetz bei gewöhnlicher Temp. und in kurzer Zeit Oxydul. Es ist zu vermuten, daß auch bier intermediär Cu+-Salze gebildet werden. Die B. des Cu,O unter diesen Bedingungen läßt sich zur Erklärung des Eutstehens von Cuprit neben Malachit u. gediegenem Cu in den Erzlagerstätten heranziehen. - Bei gleichen Verss. mit Cu-Silicat entstand ebenfalls Oxydul. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 361-86.

10/7. Brüssel, Univ.) BREHMER. L. M. Dennis und Jacob Papish, Germanium. I. Vorkommen; Extraktion von germaniumhaltigem Zinkoxyd; Abwesenheit in Samarskit. Historische Darst. der Entdeckung des Ge und Übersicht über die Mitteilungen über das V. des Ge. Die ergiebigste Quelle zur Gewinnung des G sind Rückstände amerikanischer Zinkerze. Man erhält ein As-freies Prod. durch Behandlung des rohen Zinkoxyds mit HCl und Abdestillieren des GeCl, im Cl Strom. Jedoch braucht man große Mengen Cl. Die Dest. unter Zusatz von Oxydationsmitteln ergibt Prodd., die nicht frei von As sind. Man gewinnt das Ge rein von Verunreinigungen, wenn man das GeCl. aus dem Ziukoxyd mit HCl abdestilliert, mit HS die Sulfide fällt u. durch Rösten der Sulfide bis höchstens 500° (zur Vermeidung von Ge-Verlusten) den größten Teil des As verflüchtigt. Der Rückstand wird in NaOH gel., und die Lag. mit Cl gesättigt, nach Zusatz von HCl destilliert und das GeCl, in W. aufgefangen. Das erhaltene Ge(OH), wird von den letzten Spuren As befreit durch nochmaliges Lösen in NaOH, Behandlung mit Cl und Dest. mit HCl. Die quantitative Best. beruht auf diesem Verf. Das Destillat wird mit H,S gefällt u. als GeO, gewogen. Die Mitteilung Khrushchovs (Journ. of the Russian Physical-Chemical Society) über das V. von Ge in Samarskit beruht auf Täuschung. Die Unterss. der Vff. ergaben, daß das Mineral kein Ge enthält. (Chem. News 123. 190-96. 7/10. 202-4. 14 10.) JUNG.

D. Organische Chemie.

William Malisoff und Gustav Egloff, Methan. Vff. geben eine ausführliche Zusammenstellung der Unterss. über Methan unter Anführung der erhaltenen Konstanten. Die Übersicht über die Arbeit ist: A. Physikalische Eigenschaften: physikalische Konstanten, spezifische Eigenschaften; Gaseigenschaften; Anwendung des Methans auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften. — B. Chemische Eigenschaften: Verbrennung und Explosion; Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln; Einschluß von Methan durch verschiedene Mstalle; Leuchtkraft des Methans; seine katalytiche Wrkg.; seine Radioaktivität; Oxydation und Halogenierung von Methan; Carbide und Cyavide aus Methan. — C. Synthese und Zerfall des Methans: Direkte Vereinigung von C und H; Katalysatoren dafür; Methansynthese aus Verbb., nicht aus den Elementen direkt; Katalysatoren dafür; elektrolytische Methansynthese; elektrolytische Synthesen, die vom Methan ausgehen; biologische Wrkgg. des Methans; Quellen und Anwendung vom Methan. — E. Vorschläge für weitere Unterss. (Journ. Physical. Chem. 22, 529—74. Nov. 1918.)

Fred Swarts, Über einige aliphatische Fluoride, Zur Darst, dieser Verbb. aus den Alkylhalogeniden eignet sich HgF besser als AgF, da letzteres im Überschuß angewandt werden muß u. außerdem mit AgJ eine sehr leicht schmelzbare Doppelverb. bildet, welche das unveränderte AgF einbüllt und der Rk entzieht. Die Umsetzung des HgF mit den Alkylhalogeniden wird durch etwas Jod stark beschleunigt; als Nebenprodd. entstehen unter Entw. von HF uugesättigte KW-stoffe u. Fluoride der doppelten C-Zahl. Die Alkylfluoride sind nicht so beständig wie die Mehrzahl der organischen Fluorverbb. So zersetzen sich die Verbb. mit verzweigter Kette bei der Dest. Alle Fluoride entwickeln schon in der Kälte mit konz. H.SO. HF. Dagegen werden die Fluoride mit n. Kette durch alkoh. KOH und Na-Amalgam nicht angegriffen. - n. Amyl/luorid, CHa · [CHa]a · CH, F. Aus Amylbromid, HgF u. Jod bei 100°; als Nebenprod. entsteht nur Amylen. Bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, erstarrt nicht bei -80°. Kp. 62,8°. D. 10,5 0,7960; D. 20 0,7880. na 20 == 1,35622; $n_g^{20} = 1,36183$; $n_e^{20} = 1,36533$. Reagiert mit Mg in A. selbst bei Ggw. von J mit großer Langsamkeit. Man erhält infolgedessen nach der Zers, mit W. neben Pentan und Decan infolge der Einw. der Luft auf die Mg-Verb. Amylalkohol. Bei der Einw. von AgF auf n. Amylbromid entsteht neben Amylfluorid und Amylen als Hauptprod. Decylfluorid, C10H11F. Bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 183,5-183,7°. D. 10,2 0,792. Erstarrt in A. + CO2. - Isoamylfluorid. Durch Erhitzen von Gärungsamyljodid mit HgF auf 130°, schließlich auf 190°, neben Amylen. Kp. 53,5°. Zers. sich etwas bei der Dest. Die von Young (Journ. Chem. Soc. London 39, 490) unter dem gleichen Namen beschriebene Verb. vom Kp. 72 bis 92° kann nicht Isoamylfluorid gewesen sein. — n-Heptyl/luorid, C, H15F. Aus Heptylbromid, HgF und J bei 100° in 67% ig. Ausbeute. F. ca. -73°; Kp. 119°; D.²¹ 0,8029; $n_a^{21,\delta} = 1,38358$; $n_b^{21,\delta} = 1,3855$; $n_b^{21,\delta} = 1,3899$; $n_v^{21,\delta} = 1,39358$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 1119,5 Cal., bei konstantem Druck 1121,5 Cal. - n-Octylfluorid, CaH12F. Aus Octyljodid und mit Sand vermischtem AgF auf dem Wasserbad, neben Octylen. Kp. 142-142,5°; D.14 0,81200; D.²¹ 0,8036. $n_a^{14,1} = 1,3952$; $n_b^{14,1} = 1,3970$; $n_b^{14,1} = 1,40175$; $n_v^{14,1} = 1,43565$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 1268,7 Cal., bei konstantem Druck 1271 Cal. - Cetylfluorid, C18H28F, entsteht als Nebenprod. bei der vorigen Rk. Bei Zimmertemp. fest. Kp. 287,5°; Kp. 181°; D. 17,5 0,809. - sek. Octylfluorid, C. H., F. Entsteht neben viel Octylen bei vorsichtigem Zusatz von AgF zu sek. Octyljodid und Erbitzen auf 150°. Kp. 139,3°; Kp. 40 60°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 438-57. 2/7.* Gent, Univ.)

L.-J. Olmer, Dampftensionen der Gemische von 950 Alkohol und Äther.

Der durch Stehen über Na gereinigte und über Na destillierte Ä. hatte eine D. von 0,720 bei 15° (66°, 2 B). Der A. wurde über ungelöschtem Kalk destilliert und durch Zufügen von destilliertem W. auf 95° bei 15° gebracht. Die Drucke wurden nach statischer Methode bei Tempp. zwischen —18 und $+20^{\circ}$ gemessen und mit den Werten von Regnault verglichen. Für Ä. ergaben sich bei den höheren Tempp. Unterschiede, die nach Vf. vom Thermometer herrübren. Die Ergebnisse lassen sich durch die empirische Formel: $P = a + (b - a) x^n$ mit n = 0,7 wiedergeben, wobei P der Druck des Gemisches, a u. b die Maximaldrucke des A. und des Ä. bei der herrschenden Temp. und x die $^{\circ}/_{\circ}$ Ä. in der Fl. bedeutet. Einen theoretischen Wert hat diese Formel jedoch nicht, denn n nimmt mit ansteigender Temp. allmählich ab und wächst bei Zunahme von x. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 382—85. 20/6. [8/4.].)

L.-J. Olmer, Die Zusammensctzung der Gasphase von Alkohol-Äthergemischen als Funktion der slüssigen Phase. Vf. benutzt ein Gemisch von reinem Ä. und wasserhaltigem A. (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 382; vorst. Ref.). Die Zus. der Gasphase wird bei Tempp. zwischen —17 u. +25° studiert, und die Ergebnisse werden graphisch dargestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 385. 20/6. [22/4].)

Louis Desvergnes, Bestimmung der Zusammensetzung der ternären Mischungen: Äther-Wasser-Alkohol. Vf. hat das Verf. von Hascoet, das von Desmaroux weiter ausgebildet worden ist, nachgeprüft. Es beruht darauf, die zu untersuchende Mischung durch Zusatz einer gemessenen Menge W. zu trüben (analyser au louchi), und darauf die Zus. des trüben Gemisches durch Zusatz einer weiteren Menge W. zu bestimmen durch Messung der Volumina der entstandenen Schichten der Fl. (Vgl. auch Horiba, Journ. Tokio. Chem. Soc. und Bonner, Journ. Physical Chem. 14. 738; C. 1911. I. 447). Das Ergebnis der Verss. des Vfs. ist, daß dieses Verf nicht auf sämtliche solche ternäre Mischungen anwendbar ist, daß aber seine Grundlage, Volummessung, auch dann anwendbar bleibt, wenn man nur die Trübung durch Ä. oder ein Gemisch Ä. und W. herbeiführt. Weiter wird die graphische Darst. der Trübungskurve erörtert. (Moniteur scient. [5] 11. 145-50. Juli-August.)

Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff, Über Dimethylvinylamin. N. Dimethylvinylamin, (CHa), N. CH: CHa, entsteht neben Methylchlorid und Polymerisationsprodd. in geringer Menge bei der trockenen Dest. des Neurinchlorids. Fl. von stechendem, aldehyd-ähnlichem, gleichzeitig an Amin erinnerndem Geruch. Kp. 37 bis 38°. Addiert in k. HCl lebhaft Br und kuppelt in Eg. mit diazotiertem Nitranilin zu einem zersetzlichen Azofarbstoff. Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit HCl in Dimethylamin und Acetaldehyd. Polymerisiert sich nach 12 Stdn. zu einer festen, weißen Masse. - Neurin wurde durch Schütteln von Trimethylbromäthylammoniumbromid mit Ag.O und Eindampfen der wss. Lsg. im Hochvakuum über P.O. als farbloses, krystallisiertes Hydrat mit 3H.O erhalten. Sehr hygroskopisch, ätzt die Haut. Mit PtC!, fällt reines, bei 213° schm. Chlorplatinat, mit Pikrinsäure Pikrat vom F. 264°. Zers. sich im Sommer nach wenigen Stdn., bei Winterkälte im Laufe eines Tages unter Entw. von Trimethylamin. Bei der trockenen Dest. entstehen neben wenig Dimethylvinylamin Trimethylamin und Vinylalkohol, bezw. Acetaldehyd. - Freigs Cholin kann aus Trimethylamin und Athylenoxyd bei Gew. von W. leicht krystallisiert erhalten werden. Zerfällt bei der trockenen Dest, überwiegend in Trimethylamin und Glykol, zum kleineren Teile auch unter B. von B-Dimethylaminoäthanol und von Dimethylvinylamin. Cholinchlorid zerfällt bei der Dest. fast quantitativ in Dimethylaminoathanol und Methylchlorid. - N. Diathylvinylamin wurde durch Hofmannschen Abbau erbalten. - Bromhydrat des 1-Diathylamino-2-bromathans, (C,H,),N.CH, CH,Br,HBr. Aus Diathylaminoathanol

und 66% ig. HBr bei 130-135°; Ausbeute 80-90%. Nadeln aus A., F. 209°, sll. in W. und h. A. Liefert mit 50%, ig. KOH 1-Diäthylamino-2-bromäthan, eigentümlich stechend riechendes Öl, Kp. 63°. Polymerisiert sich, namentlich in Ggw. von Feuchtigkeit, rasch zu dem Dibromäthylat des N, N-Diäthylpiperazins, (C,H5)9. $BrN < CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 > NBr(C_2H_5)_2$. Prismen oder Täfelchen aus CH_8OH . Zers. sich bei 308°. Ll. in h. CH₃OH und W., wl. in A. — [β-Diäthylaminoäthyl]-trimethylammoniumbromid, (C,H,)2N·CH2·CH2·NBr(CH3)3. Aus Diäthylaminobromäthan und überschüssigem fl. Trimethylamin in A. unter starker Küblung; Ausbeute quantitativ. Farblose, hygroskopische Krystalle, F. 208º. Sll. in W., A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Essigester, unl. in Lg., Bzl., CS., Beim Schütteln mit Ag.O und Eindampfen der wss. Lsg. im Hochvakuum entsteht festes [β-Diäthylaminoäthyl]-trimethylammoniumhydroxyd, das bei der trockenen Dest. unter schwachem Minderdruck in geringer Menge Diathylvinylamin, (C.H., N. CH; CH, liefert. Addiert in salzsaurer Lsg. Br, kuppelt mit diazotiertem Nitranilin in Eg., entfärbt KMnO, und wird durch HCl in Acetaldehyd und Diäthylamin gespalten. Polymerisiert sich sehr rasch. Entsteht auch in sehr geringer Menge durch Erhitzen von Diäthylaminobromäthan mit KOH auf 210°. Das Hauptprod. der trockenen Dest. der Ammoniumbase bildet 1-Diathylamino-2-dimethylaminoathan, (C. H. N. CH. CH. N(CH₈)₂. Schwach ammoniakalisch riechende Fl., Kp. 156-157°. Sein Dibromhydrat, C. H., N. Br., F. 207-208°, entstebt außer durch Einw. von HBr suf die obige Base auch aus 1-Diäthylamino-2-bromäthan u. fl. Dimethylamin in A., woraus die Konst. folgt. — Chloroplatinat, C₈H₂₀N₂·H₂PtCl₈. Gelbe Oktaeder, F. 220°. — Pikrat, C₈H₂₀N₂, 2C₆H₃O₇N₃. Citronengelbe Nadeln, F. 240°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2274-82. 15/10. [1/8.] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) RICHTER.

Giuseppe Cappelli, Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Alkaliacetaten mit Schwefelmonochlorid und Chlor. In einem Kolben mit Rührwerk, der 50 g gepulvertes geschmolzenes Na-Acetat enthält, trägt man 20 ccm S₂Cl₂ und nach dem Abkühlen wechselweise Acetat und S₂Cl₃ ein, bis 200 g Acetat und 120 ccm S₂Cl₃ in Rk. getreten sind. 6 Stdn. auf ca. 100° erwärmen, dann bei vermindertem Druck abdestillieren. Ausbeute 85 g Rohanhydrid, verunreinigt durch Essigsäure, Thioessigsäure und deren Anhydrid. Nach dem Rektifizieren beträgt die Ausbeute 50,3°/₀ Essigsäureanhydrid. — S₂Cl₂ absorbiert bei —14° 50°/₀ Cl. Läßt man diese Mischung im Verhältnis 120 ccm: 190 g in obiger Weise mit Na-Acetat reagieren, so erhält man bei nachfolgender Dest. 95 g Rohanhydrid, welches als Verunreinigung nur Thioessigsäureanhydrid, aber keine Essigsäure enthält. Reinausbeute 76°/₀ Essigsäureanhydrid. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 356—57. August. Rom, Ospedale Militare Principale)

A. Benrath und J. Oberbach, Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Licht. Entgegen den Angaben von Bolin u. Linder (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 721; C. 1920. I. 365) finden die Vff., daß zur Herbeiführung einer Gasentw. aus der Fehlingschen Lsg. nicht unbedingt ultraviolette Strahlen und Verwendung von Quarzgefäßen notwendig sind. Das entwickelte Gas erwies sich als reiner H₂, für dessen B. Vff. folgende Erklärung geben: Fehlingsche Lsg. zers. sich im Lichte derart, daß Cu(1) oxyd und nachher auch Cu abgeschieden wird. Diese Ndd. wirken katalytisch auf die alkal. Seignettesalzlsg. ein, so daß die Weinsäure unter Entw. von H oxydiert wird. Einzelne der Zersetzungsprodd. werden auch im Dunkeln in dieser Weise oxydiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 498—501. 30/9. [8/8.] Bonn, Univ.)

W. D. Helderman, Über Saccharose-Salzverbindungen. (Vgl. Archief Suikerind. Nederland. Indie [Chem. Serie] 1920. 2305; C. 1921. I. 783.) Mitteilung von Analysen, auch in graphischer Darst., die in Bestätigung der früheren Befunde

dartun, daß, selbst wenn wirkliche Zucker-Salzverbb. in krystallisiertem Zustande erhalten werden können, diese doch für die Melassefrage ohne Bedeutung sind, weil diese in bezug auf ihre bei 30° gesättigte Lsgg. metastabil sind. (Archief Suikerind. Nederland. Indie [Chem. Serie] 1921. 1167—73. Sep. v. Vf.) GROSZFELD.

Ernst Beckmann und Otto Liesche, Physikalisch-chemische Charakterisierung des Lignins aus Winterroggenstroh, experimentell bearbeitet von Fritz Lehmann. Mol.-Gew-Best. an dem aus Winterroggenstroh durch kalte Extraktion mit methylalkoh. NaOH gewonnenen Lignin in gefrierendem Phenol u. in sd. Eg. bestätigten die aus den analytischen Daten abgeleitete Größe des Mol. Gew. (vgl. BECKMANN und Liesche (Ztschr. f. angew. Ch. 34, 285; C. 1921. III. 619). Gefrierpunktsbestst. von wss. NaOH, die mit Lignin gesättigt war, zeigten Übereinstimmung mit dem augenommenen Aquivalentgewicht. Die Berechnung des Mol. Gew. des Natriumlignates in verschieden konz. Lagg. (ca. 0,1- und 0,2-n.) wies auf eine im wesentlichen einstufige Dissoziation hin, die als elektrolytische gedeutet wurde: C40H42O15Na, = C40H42O15Na' + Na. Nach graphischer Ausgleichung der ermittelten Gefrierpunkte ließ sich dieser binäre Zerfall mit dem Verdünnungsgesetz in Einklang bringen. Die Best. der molaren Leitfähigkeit des Natriumlignates bei den gleichen Konzz, ergab ein leidlich konstantes Verhältnis zu den kryoskopisch berechneten Dissoziationsgraden. Die Prüfung der OSTWALDschen Valenzregel brachte eine neue Bestätigung der vorausgesetzten Werte und offenbarte die bei größerer Verdünnung auftretende zweite Stufe der elektrolytischen Dissoziation: $C_{40}H_{42}O_{15}Na' = C_{40}H_{48}O_{15}'' + Na' - In den von Klever (Fischer u. Schrader,$ Brennstoffchemie 2. 213; C. 1921. IV. 1115) und Jonas (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 289; C. 1921. III. 955) erhobenen Einwänden gegen die Lignintheorie FISCHERS können die Vff. eine wesentliche Klärung der Frage nicht erblicken. chemische und biochemische Tatsachen sprechen für eine größere Widerstandsfähigkeit des Lignins im Vergleich zur Cellulose, die Ergebnisse der Druckoxydation für eine aromatische Struktur des Lignins. (Biochem. Ztschr. 121. 293-310. 31/8. [2/7.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.)

Kurt H. Meyer, Zur Kenntnis der Substitutionsvorgänge. (Unter Mitarbeit von Heinrich Hopff und Felix Walter.) Die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Phenols im Vergleich zum Benzol ist eine Folge der allgemeinen Regel, daß Doppelbindungen jeder Art durch Eintritt der Hydroxyl-, Methoxyl-, Amino- oder Dimethylaminogruppe aktiviert werden. So ist Vinyläthyläther reaktionsfähiger als Athylen, u. in noch höherem Grade gilt dies für Dimethylvinylamin, das Analogon des Dimethylanilins (ygl. MEYER und HOPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2274; C. 1921. III. 1458). Die Substitution der Phenole und Enole beruht demnach auf primärer Addition, wodurch gleichzeitig der Zusammenhang zwischen o- und p-Substitution erklärt wird. Die Theorie wird durch die Erfahrung gestützt, daß genügend ungesättigte Doppelbindungen zu Rkk. imstande sind, die bisher als typisch für Phenole oder Anilin galten. So kuppelt Mesitylen, bei dem die Wrkg. der aktivierenden Gruppen durch m-Stellung verstärkt wird, mit diazotiertem Trinitroanilin (vgl. MEYER u. TOCHTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2283; C. 1921. III. 1463), während Bzl. diese Rk. überhaupt nicht gibt, und Toluol und Xylol sie nur in geringem Maße zeigen. Hieraus folgt weiter, daß auch die B. des p-Aminoazobenzols aus Anilin u. Benzoldiazoniumchlorid nicht erst auf einer sekundären Umlagerung primär entstandenen Diazoaminobenzols beruht, sondern auf einer primären Rk. der Doppelbindung des Anilins. So entsteht denn auch aus Anilin mit dem leicht kuppelnden diazotierten p-Nitroanilin in stark saurer Lsg. ausschließlich p-Nitrobenzolazoanilin vom F. 137° und auch mit diazotiertem Anilin in ameisensaurer Lsg. läßt sich direkt p-Aminoazobenzol erhalten. Ebenso liefert die "Umlagerung" des Diazoaminobenzols in Ggw. des m-Toluidins durch direkte Kupplung Benzolazo-m-toluidin vom F. 76'. Diazoaminobenzol- u. Aminoazobenzolbildung sind zwei getrennte Rkk., die sich aus der Konkurrenz der Aminogruppe u. der aktiven Doppelbindung ergeben. Auch wenn der Diazorest in die Aminogruppe eingetreten ist, entsteht die Aminoazoverb. nicht durch Umlagerung, sondern durch Addition an freies Amin. Dies ist der Sinn der "Umlagerung" in Ggw. von Auilin, HCl oder ZnCl. Eine weitere Folge der Reaktivierung der Doppelbindungen ist eine damit parallel gehende Festigung der am Benzolring gebundenen Halogene. So sinkt die Menge des unter gleichen Bedingungen bei 180° durch alkoh NaOH abgespaltenen Halogens in der Reihenfolge Brombenzol, p-Bromtoluol, p-Bromanisol, p-Brompheuol, p-Bromanilin, p-Bromdimethylanilin, d. h., je wirksamer die aktivierende Gruppe ist, um so fester ist das Halogen gebunden. Auch die Sulfogruppe an einer aktiven Doppelbindung ist gefestigt, z. B. läßt sich Mesitulensulfosäure mit verd. NaOH bei 350° nicht in Mesitol überführen. Parallel hiermit geht ferner die Auflockerung des Halogens durch die reaktionshemmende NO.-Gruppe. Wenn die Dissoziationsfähigkeit der Tetraarylhydrazine auf Grund der THIELEschen Überlegungen mit dem ungesättigten Charakter des Aryls zunehmen soll, so müssen auch aktivierende Gruppen die Dissoziation begünstigen, was der Fall ist. An einem ausgewählten Material von Verbb. wird gezeigt, daß aktivierende Gruppen die exaltierende Wrkg. der konjugierten Doppelbindung um so mehr verstärken, je größer ihr aktivierender Einfluß ist. V. AUWERS hat diese von ihm für Hydroxyl u. Alkoxyl beobachtete Erscheinung durch B. eines konjugierten Systems mit dem hinzutretenden 0 zu erklären versucht. Da jedoch Methyl in völlig gleicher Weise wirkt, kann diese Ansicht nicht zutreffend sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2265 bis 2273. 15/10. [1/8.] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

M. Giua, Beobachtungen über die Nitrierung des Toluols. Vf. berichtet über einige Beobachtungen, die er bei der Nitrierung des Mononitrotoluols gemacht hat, und die anscheinend im Widerspruch mit der Annahme von DREW (Journ. Chem. Soc. London 117. 1615; C. 1921. I. 616) steht, daß bei der Nitrierung des Toluols auch 2,3,6-Trinitrotoluol entstehe. DREW isoliert diese Verb. durch Behandlung des Gemisches mit Hydrazinhydrat, das mit β- und γ-Trinitrotoluol reagiert, die genannte Verb. aber unveräudert lassen soll. Nach den bisher bekannten Tatsachen müßte aber auch 2,3,6-Trinitrotoluol leicht mit Hydrazinhydrat reagieren. Vf. hat bei der Nitrierung des m-Nitrotoluols nach seiner früher beschriebenen Methode nur β- und γ-Trinitrotoluol erhalten. 2,3,4-Trinitrotoluol reagiert jedoch mit verschiedenen Basen schwieriger, als das 3,4,6-Trinitrotoluol, so blieb \$ (2,3,4)-Trinitrotoluol bei kurzem Erwärmen mit p-Aminoacetophenon oder p-Methylphenylhydrazin in A. unverändert, reagiert aber, wie später gezeigt werden soll, schließlich doch. Vf. hält es für möglich, daß das angebliche 2,3,6-Trinitrotoluol von DREW 2,3,4-Trinitrotoluol ist. (Gazz. chim. ital. 51. II. 113-15. August. [Mai.] Turin, Polytechnikum.) POSNER.

Franz Hein, Chromorganische Verbindungen. I. Mitteilung: Pentaphenylchromhydroxyd. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 195; C. 1919. I. 281.) Vf. hat das dem Pentaphenylchrombromid entsprechende Hydroxyd krystallisiert gewonnen; als Hydrat (mit 4 Mol. W.) ist es relativ haltbar, in wasserfreiem Zustand sehr unbeständig. Eine gleichzeitig entstehende Base konnte durch das gut krystallisierte Tetrarhodanatodiamminchromiat u. ebenso durch das krystallisierte Perchlorat als Triphenylchromhydroxyd, $(C_0H_5)_{a}\cdot Cr\cdot OH$, nH_2O , ermittelt werden. Schließlich führte die höchst merkwürdige Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds, die in fast allen bisher untersuchten Fällen unter Ausstoßung einer Phenylgruppe erfolgte, zu Salzen der allgemeinen Formel $(C_0H_5)_{a}CrX$. — Außer den substituierten Benzolresten scheint auch die Methyl- u. Naphthylgruppe noch zur Verkettung mit dem Chromatom befähigt zu sein. — Bei der Darst. des Pentaphenylchrombromids,

(CaHs)s. Cr. Br., durch Einw. von CaHs. MgBr auf wasserfreies CrCls ist wichtig, daß das Reaktionsgemisch andauernd gekühlt wird. - Das durch Ausschütteln mit Chlf, erhaltene Rohprod. stellt nach dem Verrühren mit A. (Entfernen von Diphenyl) ein orangebraunes, amorphes Pulver, bezw. eine ähnlich gefärbte, zähschaumige, lackartige M. dar. Ausbeute 20%. Das Rohprod. ist ein Gemisch verschiedener Phenylchromyerbb. - Es läßt sich auch mit Hilfe von CrO, Cl, herstellen. - Chlf. löst restlos auf, während mit A. ein allerdings meist nur geringer Rückstand bleibt. Ebenso wie in A. löst es sich auch zum größten Teil in CH.OH, Aceton, Äthylendibromid, Acetonitril, Nitrobenzol u. Eg. (worin alsbald Zers. eintritt), in Pyridin und vielen anderen organischen Lösungsmitteln mit schön orangeroter Farbe auf. Wl. in Bzl., Essigester u. Trichloräthylen, kaum in W. u. konz. NH4OH, gänzlich unl. in A., Thioüther, CO2, Lg., Toluol und Chlf. Die klar filtrierte alkoh. Leg. trübt sich bereits beim gelinden Erwärmen oder bei längerem Stehen an der Luft (Autoxydation). - Pentaphenylchrombromid-HgCl2, (CaHala Cr. Br. HgCl. Das auch in h. A. wl. Komplexsalz wurde durch mehrfaches Auskochen mit A., wobei der Nd. zu einer siegellackähnlichen M. zusammenschmilzt, gereinigt. Kaum l. in A., etwas mehr in der Wärme, beim Abkühlen scheidet es sich als Emulsion ab. Löst sich sehr gut in Pyridin; läßt sich darin durch H,O unter Ausfällung von HgS zerlegen. Viel unbeständiger als das Rohbromid. - Pentaphenylchrombromid, (C.H., Cr. Br., 1/2 A. Aus der HgCl.-Verb.; nach der Zers. mit H.O. und dem Ansäuern mit H.SO, extrahiert man mit Chlf.; in absol. A. eingerührt. Amorph; zeigt im großen u. ganzen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Robbromid; l. außerdem noch in Methylchloroform, Athylchloracetat, Formamid u. Benzonitril. - Durchschnittlich sinterte die Substanz von etwa 80° ab, um schließlich bei etwa 1000 unter merklichem Schäumen (gebundener A.) zusammenfließen. — Pentaphenylchromhydroxyd, [(C6H5)5C1(OH2)2]OH, 2H2O. 10 g über konz. H.SO. getrocknetes Rohbromid werden in möglichst wenig absol. A gel. und mit der konz. Lsg. von 2-3 g KOH in absol. A. versetzt und schließlich mit dem gleichen Volumen absol. A. verd. Nach 1-2 Stdn. dunstet man die filtrierte Lsg. über konz. H.SO. ein und verrührt mit 150 ccm Chlf. Überschichtet man mit W., so gehen beim Durchschütteln die Phenylchrombasen in das W. über, und nach einigen Minuten setzt die Krystallisation des Pentaphenylchromhydroxyds in leuchtend goldorangen Blättchen ein. Es krystallisiert mitunter auch in nadelförmigen Prismen. Die Verb. ist sehr beständig; doch ist Schutz vor O., Licht u. Wärme auch hier geboten. In W. wl., ll. in A. und CH,OH, wl. in Aceton, Chlf., Essigester, Nitrobenzol und o-Nitrotoluol, völlig unl. in A., CCl, u. Lg. Die Lagg. der Base reagieren ausgesprochen alkal., fällen Schwermetallsalze, insbesondere Ag aus ihren Salzlagg, als Hydroxyde, bezw. Oxyd, und absorbieren CO2. Die Base gibt mit Trinitroxylol und Trinitrotriphenylmethan in Aceton u. Chlf., nicht aber in A., intensive tiefgrünblaue Färbungen. Das Tetrahydrat verliert über CaCl, unter vermindertem Druck 2 Mol. W. unter B. des Dihydrats, in dem die noch verbleibenden 2 Mol. W. als Konstitutionswasser enthalten sind. Über P. O. im Vakuum geht das Dibydrat in die olivbraune Anhydrobase, [(CaH6)6Cr.OH], über. Darin besitzt das Hydroxyd keine basischen Eigenschaften mehr. Ll. in Chlf. -Dihydrat des Pentaphenylchromhydroxyds (\$\beta\$-Base). Eine nicht zu konz, etwas wasserbaltige alkoh. Basenlsg. wird nach teilweiser Fällung mit reinem A. über H,SO4 im Vakuum fast bis zur Trockne eingedunstet. - Alle 3 Verbb. schm. ohne Vorwärmung von etwa 90° au, vorgewärmt auf 90-95° aber ziemlich scharf bei 104-105° (unkorr.). - Die Base ließ sich titrieren unter Ausnutzung der quantitativen Umsetzung mit HJ. - Auch die Best. des elektrolytischen Leitvermögens des Pentaphenylchromhydroxyds in absol. CH, OH u. in (CH, OH - W.) Gemischen ergab, daß es zu den stärksten Basen zu rechnen ist. - Die Ultraviolettabsorption

der Base ist weit stärker als die der Chromsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1905-38. 17/9. [19/5.] Leipzig, Univ.)

Kurt H. Meyer und Hans Tochtermann, Über Kuppelung von Benzolkohlenwasserstoffen mit Diazoverbindungen. Die Diazoniumverb. des Pikramids gibt mit m-Xylol, Toluol, α-Methylnaphthalin und Anthracen sofort intensive Farbenerscheinungen, was zweifellos auf Kupplung zu Azokörpern beruht. Bei der Umsetzung mit Mesitylen in Eg. konnte 2,4,6-Trinitrobenzolazomesitylen, C₆H₂(NO₂)₈·N·N·C₆H₂(CH₃)₃ isoliert werden. Duukelrote, sechseckige Plättchen aus Essigster + A., F. 189° (Zers.). Ausbeute aus Trinitrosnilin 56°/₀. Ll. in Essigester, Aceton, l. in A. u. Ä., swl. in Bzl. u. Lg., l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelrubinroter Farbe. Bei der Red. mit SnCl₂ + HCl in Eg. und Acetylierung des Reaktionsprod. entsteht Acetylmesidin, F. 214°. Durch diese Beobachtungen wird eine Brücke zwischen der aliphatischen und aromatischen Reihe geschlagen: in beiden Reihen findet bei Kuppelung mit Diazoverbb. nur Substitution statt, während Zwischenprodd. sich nicht isolieren lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2283—85. 15/10. [1/8.] München, Chem. Lab. der Akad. d. Wissensch.)

J. Jacobson, Katalytische Wirkung von Benzylalkohol. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1350; C. 1921. III. 184.) Benzylalkohol hindert die Reduktionskraft der Fehlingschen Lsg. und die Jodstärkerk. (C. r. soc. de biologie 85. 299-300. 9/7.*)

Julius v. Braun und Otto Braunsdorf, Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung. (II. Mitteilung.) (I. Mitt. vgl. v. Braun u. Zöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 79; C. 1918. I. 439.) Die chemischen Analoga (I. und II.) des Novocains übertreffen es weit in ihrer anästhesierenden Wrkg.; Verb. III. ist mit dem Novocain ungefähr auf gleiche Stufe zu stellen.

$$\begin{array}{c} \text{I. } & \text{C}_{2}\text{H}_{5} \\ \text{CH}_{2}: \text{CH} \cdot \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2}: \text{CH} \cdot \text{CH}_{2} \\ \text{N} \cdot \text{CH}_{2} \cdot \text{CH}_{3} \\ \text{O} \cdot \text{CH}_{2} \cdot \text{CH}_{2} \cdot \text{CH}_{2} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{6}\text{H}_{4} \cdot \text{NH}_{2} \\ \text{C}_{6}\text{H}_{5} \cdot \text{CH} : \text{CH}_{2} \cdot \text{CH}_{2} \cdot \text{CH}_{2} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{6}\text{H}_{4} \cdot \text{NH}_{2} \\ \text{CH} = \text{C} \\ \text{C} \\ \text{CH} = \text{C} \\ \text{C} \\$$

Versuche. Äthylallyloxyäthylamin, C₂H₅·N(C₈H₅)·
CH₂·CH₂OH = C₇H₁₅ON.
Aus Äthylallylamin und
Äthylenoxydin 10% ig.Chlf.Lsg. bei Ggw. einer Spur
W. bei 60% (6-7 Stdn.).
Basisch riechende, in W.
l. Fl., Kp. 183-184%. Ausbeute 40% - [p·Nitro-

benzoyl- \(\beta\)-oxy\(\alpha\)thylallylamin. Mit p-Nitrobenzoylehlorid in Bzl.-Lsg. Strahlige Krystallmasse, die schon bei 0° schm. — Pt-Salz, C28 H88 O8 N4 C16 Pt. Aus h. W. orangegelbe Nädelchen, F. 155-156°. - Pikrat, C20H21O11N5. Aus A. gelbe Plättchen, F. 107-108°. - [p-Aminobenzoyl-β-oxyäthyl]-äthylallylamin (I.). Durch Red. mit SnCl, + HCl. Zähes, gelbes Öl von ausgesprochen basischem Geruch. - Pt-Salz, C14H22O2N2Cl6Pt In h. W. recht wl. Färbt sich bei 195° dunkel und schm. bei 205° unter Zers. — Pikrat, C, H, O, Ng. Lößt sich aus w. A. gut um-krystallisieren, F. 137°. — Äthystyrylamin u. Äthyldistyrylamin. Aus Ätbylamin und Stryrylbromid im Mol.-Verhältnis von 4:1 in ca. 30% jig. Bzl.-Lsg. Unter Eiskühlung zusammengebracht, schließlich 4 Stdn. auf 100° erwärmt. - Äthyldistyrylamin, K., 235-240°. Weiße Krystallmasse, F. 44-45°. Ausbeute 25°/0 des Bromids. - Pikrat, C₁₈H₂₆O₇N₄, F. 125-126°. - Chlorhydrat, ölig, wl. in W. - Athylstyrylamin, C11H15N. Leichtbewegliche Fl. von stark basischem Geruch, Kp. 129-131°. Ausbeute 35-40% des Bromids. - Chlorhydat, F. 163%, Il. in W. u. A. - Pt-Salz. C22 H22 N2 ClePt. Zers. Punkt 2060. - Pikrolonat. Aus A. lange Prismen, F. 215 bis 216°. — Pikrat, C₁₇H₁₈O₇N₄. Aus A. dunkelgelbe Blättchen, F. 120°. — Athylstyryl-\(\beta\)-oxy\(\alpha\)thylamin, C13H18ON. L\(\alpha\)sich nicht ganz ohne Zers. destillieren; Kp.₁₀ 180—200°. Ziemlich dickflüssig, von eigenartigem Geruch. — p-Nitrobenzoylverb. Dickes, gelbes Öl. — Pikrolonat, $C_{80}H_{80}O_{9}N_{6}$. In h. A. ziemlich wl. — [p-Aminobenzoyl-β-oxyäthyl]-äthylstyrylamin, $C_{20}H_{24}O_{3}N_{3}$ (II). Gelbliches Öl. — Furomethyläthylamin. Durch Red. von Furfurylidenäthylamin. Kp. 168—170°. — Chlorhydrat, $C_{7}H_{19}ONCl$, F. 130—131°. — Pikrat, F. 116°. — β-Oxyäthylderiv., $C_{9}H_{18}O_{3}N$. Mit Äthylenoxyd bei 55° (9 Stdn.). Schwach gelblich gefärbte Fl., Kp.₁₃ 127°. — Pikrat ist ölig. — Pikrolonat, $C_{19}H_{18}O_{7}N_{5}$, krystallisiert gut aus A., F. 159°. — p-Nitrobenzoylverb., ölig. — Pikrolonat. Aus A. umgelöst, F. 164°. — Pikrat, $C_{22}H_{21}O_{19}N_{5}$. In A. und W. auch in der Wärme ziemlich wl., F. 119°. — [p-Aminobenzoyl-β-oxyäthyl]-äthylfuromethylamin (III.), ölig. — Pikrat, $C_{32}H_{28}O_{10}N_{5}$. Krystallisiert in undeutlicher Form langsam aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2081—88 17/9. [12/7.] Berlin, Landw. Hochschule, u. Frankfurt a. M., Univ.) SONN.

M. Tiffeneau und A. Orechow, Semipinakolin- und Semihydrobenzoinumlagerung in der Reihe des Phenyldimethylglykols. Einwirkung verdünnter Säuren auf dieses Glykol und sein Oxyd; Abspaltung von HJ aus dem entsprechenden Jodhydrin. Im Anschluß an ihre früheren Unterss. (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 422. 445; C. 1921. III. 1083. 1085) zeigen die Vff., daß die bei der Wasserabspaltung aus trisubstituierten Glykolen eintretenden Umlagerungen letzten Endes nur von der Natur der mit demjenigen C verbundenen Radikale abhängen, welches keinen O abspaltet. Sind beide Radikale C-haltige Gruppen (I.), so muß eines derselben wandern (Analogon der Pinakolinumlagerung). Ist eines der Radikale H (II.), so wandert dieses, wenn das andere Alphyl ist; bei Konkurrenz zwischen H u. Aryl dagegen wandert Aryl. Ein Zwischenprod. der Formel I. läßt sich nun durch Dehydratation des Phenyldimethylglykols nicht erhalten, wohl aber aus dem Jodhydrin, C₆H₅·CHJ·C(CH₅)₂·OH. Die Umlagerung dieses Zwischenprod. lieferte in der Tat das erwartete Methylphenylaceton (Phenylbutanon), CaH5. CH(CH2). CO. CHa. Eine Bestätigung ihrer Anschauungen finden die Vff. in dem unter dem Einfluß von Spuren ZnCl, oder H, SO4 erfolgenden Übergang des Dimethylstyroloxyds (III.) in Phenyldimethylacetaldehyd. Die Möglichkeit eines der Isomerisation vorausgehenden Austausches kommt hier nicht in Frage.

Experimenteller Teil. Dimethylstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)_2$. Aus 1-Phenyl-2-methylpropanol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, durch Erwärmen mit H_2SO_4 in Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; Ausbeute $90^\circ/_0$ der Theorie. Kp. 180—182°. Liefert ein krystallisiertes Nitrosit vom F. 156°. Mit Jod und gelbem HgO in feuchtem Ä. entsteht das Jodhydrin des Phenyldimethylglykols, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Dickes, gelbliches, an der Luft sehr unbeständiges Öl. Behandelt man die äth. Lsg. unter Kühlung mit 5 Mol. gepulvertem KOH, so entstehen Dimethylstyrol, Phenylmethylaceton, $C_6H_5 \cdot CH(CH_4) \cdot CO \cdot CH_3$ (s. u.), u. Dimethylstyroloxyd (III.), dickes, gelbliches Öl von unangenehmem Geruch, Kp 781 196—197° ohne Zers., D.° 0,9476. Reagiert nicht mit Semicarbazid, Hydroxylamin, Brom. Entfärbt KMnO₄ in Aceton langsam. Der durch Isomerisation entstehende Phenyldimethylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$, hat Kp. 215—218°, D.° 0,9941. Semicarbazon, Blättchen aus Bzl., F. 176—177°. — Methylphenylaceton, $C_6H_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Jod-

bydrin des Phenyldimethylglykols in Ä. und 2 Mol. konz., wss. AgNO₃-Leg., neben Dimethylstyrol, Phenyldimethylglykol und Dimethylstyroloxyd. Öl, Kp. 210—212°, D.° 0.9952. Semicarbazon, sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl., F. 172—173°. — Phenyldimethylglykolmonomethyläther, 1-Phenyl-2-methyl-2-methoxypropanol-1, C₆H₅·CH(OH)·C(O·CH₅)(CH₅)₂. Aus Dimethylstyrol, Jod und gelbem HgO in CH₂OH entsteht als farbloses, dickes Öl von starkem Geruch das Jodhydrin C₆H₅·CHJ·C(O·CH₅)(CH₅)₂, das mit alkoh. KOH den Äther liefert. Kp. 224—226°, D.° 1,0342. Beim Kochen mit verd. H₅SO₄ entsteht Phenyldimethylacetaldehyd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 809—20 20/9. [22/7.].)

Jeanne Levy, Semipinakolin- und Semihydrobenzoinumlagerung in der Reihe des Phenyldimethylglykols. Wirkung der konzentrierten Säuren. Während sich beim Phenyldimethylglykol bisher nur die Semihydrobenzoinumlagerung (I.) auf direktem Wege bewerkstelligen ließ u. zur Herbeiführung der Semipinakolinumlagerung (II.) ein Umweg erforderlich war (vgl. TIFFENEAU und OBECHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 809; vorst. Ref.), hat Vf. gefunden, daß auch die zweite Art der Umlagerung zum Phenylbutanon auf direktem Wege erreicht werden kann, wenn man konz. H₂SO₄ auf das Glykol oder seine beiden Monomethyläther einwirken läßt. Bei der Dehydratation des Glykols mit P₂O₅ entstehen Phenyldimethylacetaldehyd und Phenylbutanon gleichzeitig. Mit 50% [g. Oxalsäure entsteht fast ausschließlich der Aldehyd (? vgl. unten. Der Ref.). Bei der Rk. mit verd. H₂SO₄ tritt neben dem Aldehyd auch noch das entsprechende Oxyd (III.) auf. Dimethylstyroloxyd und das Oxyd III. geben mit verd. H₂SO₄ Phenyldimethylacetaldehyd, mit konz. H₂SO₄ Phenylbutanon.

Experimenteller Teil. Phenyldimethylglykol, C.H. CH(OH) · C(CH.) · OH. F. 63°, Kp. 260°. Beim Kochen mit 20°/oig. H. SO, entsteht ein Öl, das zu 40°/o aus Phenyldimethylacetaldehyd, Kp.14 105-110°, zu 60°/o aus dem Oxyd III. (Kp.14 200-210°) besteht. Das letztere entsteht als Hauptprod. (Kp. 55 212-215°) beim Kochen des Glykols mit 50% ig. Oralsäure. Trägt man das Glykol in eiskalte konz. H.SO, von 66° Bé. ein u. gießt nach 11/2 Stdo. in W., so erbält man Phenylbutanon, Kp., 106-107°; Semicarbazon, F. 172°. Beim Schütteln des Glykols mit P.O. und Bzl. entstehen Phenyldimethylacetaldehyd und Phenylbutanon, die durch die verschiedene Löslichkeit der Semicarbazone in A. leicht getrennt werden können. 0.2 g Semicarbazon des Aldehyds lösen sich in 7 ccm 96% ig. A. bei Zimmertemp., 0,2 g Semicarbazon des Ketons in 22 ccm 96% ig. A. — 1-Methoxy-1-phenyl-2-methylpropanol-2, CaH5. CH(O.CH2). C(CH2). OH. Kp. 125°. Mit konz. H3SO4 bei 0° entsteht in geringer Menge Phenylbutanon. - 2-Methoxy-1-phenyl 2-methylpropanol 1, C.H. CH(OH) · C(CH,),(O·CH3). Mit konz. H, SO, bei 0° entsteht wiederum Phenylbutanon, während P,Os unter den oben angegebenen Bedingungen wirkungslos ist. - Oxyd III. ("oxyde diéthylénique"). Kp. 212°; D.º 1.070. Lagert sich bei der Dest. mit einer Spur H. SO4 in Phenyldimethylacetaldehyd um, während beim Lösen in konz. H.SO. Phenylbutanon entsteht. Wird durch h., 20% ig. H.SO. nicht angegriffen. - Dimethylstyroloxyd (IV.), löst sich in konz. H2SO4 mit starker Wärmeentw. unter teilweiser Polymerisation und Übergang in Phenylbutanon.

Soc. Chim. de France [4] 29. 820-29. 20/9. [22/7.] Hôpital Boucicaut, Lab. von Tiffeneau.)

D. Vorländer, Über krystallinisch-flüssige Eigenschaften der a-ungesättigten Ketone, Bei den Cyclohexanonabkömmlingen ist der Einfluß der Seitenkette von Bedeutung; Methyl seitlich am hydroaromatischen Ring wirkt hindernd. Dibenzalcyclohexanon-1. Aus A. gelbe Tafeln, F. 1180; meist krystallinischfl. - Dianisal ... Aus A. gelbe prismatische Krystalle, enantiotrop krystallinischfl.; F. I 160°, F. II 1730. - Di-p-athoxybenzal -. Aus A. gelbe prismatische Krystalle, enantiotrop krystallinischfi.; F. I 146°, F. II 176°. - Di-p-cyanbenzal -. Aus A. u. Pyridin bräunlichgelbe Nadeln, nicht krystallinischfl.; F. gegen 2240. - Di-p-phenylbenzal-. Aus Chlf. u. A. gelbe Nadeln, F. etwa 246°, geringe Zus.; enantiotrop krystallinischfl., 2 krystallinisch feste Formen. — Dibenzal-4-methyl-... Gelbe Nadeln, F. 98°; nicht krystallinischfl. - Dianisal-4-methyl -. Gelbe Nadeln aus A., F. 148°; in Tropfen monotrop krystallinischfl., bleibt lange unterkühlt. - Di-p-äthoxybenzal-4-methyl -. Gelbe Nadeln, F. 131°; in Tropfen monotrop krystallinischfl., 2 krystallinischfeste Formen. - Dibenzal-3-methyl -. Gelbe Blätter aus A., F. 122°; nicht krystallinischfl. - Dianisal 3-methyl -. Gelbe Nadeln, F. 123°, auch 114°; monotrop krystallinischfl. - Di-p-"athoxybenzal-3-methyl -. Nadeln aus A., F. 130°; monotrop krystallnischfi. oder enantiotrop krystallinischfl. mit kurzem Existenzgebiet. - Diarylidencyclopentanonabkömmlinge. Dibenzalcyclopentanon, F. gegen 192°; nicht krystallinischfl. — Dianisal —. Aus A. gelbe prismatische Krystalle, 2 krystallinischfeste Formen, enantiotrop krystallinischfl. u. monotrop krystallinischfl., F. 216°; Klärungspunkt 195°. - Tetrabromid. Weiße Nadeln, F. gegen 166° unter Zers., nicht krystallinischfl. — Di-p-äthoxybenzal —. Gelbe Tafeln, enantiotrop krystallinischfl., zwei krystallinischfl. Formen, zäh- u, dünnfl., F. 189°, 194°, 200°. - Di-p-phenylbenzal-. Goldgelbe Blättchen aus Bzl., zers. sich über 240°. - Dicinnamyliden -. Sindert gegen 190° und schm. unter Braunfärbung bei 228°, nicht krystallinischfl. — Dim-kresolmethylätheraldehyd-. Gelbe Blättchen aus A., F. gegen 144°; nicht krystallinischfl., 2 feste Formen. - Di-o-kresolmethylätheraldehyd-. Gelbe Blättehen aus Bzl. u. A., F. 176°; monotrop krystallinischfl. an kleinen unterkühlten Tropfen, 2 feste Formen. - Di-p-phenoxybenzal -. Schwachgelbe Nadeln aus A., F. gegen 224°; nicht krystallinischfl. — Di-α-naphtholäthyläther-α-aldehyd-... Gelbrote Nadeln aus A., F. 194°; nicht krystallinischfl. - Di-p-acetyloxybenzal-. F. gegen 240°; monotrop krystallinischfl., 2 feste Phasen. — Di-p-benzoyloxybenzal —. Enantiotrop krystallinischfl., F. I 234°, II 236°; 2 feste Phasen, Zers. — Der Ring steigert die krystallinischfl. Eigenschaften, und zwar wirkt der Sechsring stärker als der Fünfring. Dianisalcyclohexanon (Dianisalsuberon), F. 176°; nicht krystallinischfl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 2261-64, 15/10, [6/8.])

Georges Tanret, Über ein Ammoniummolybdochinat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 807-9. 20/9. [8/7.] — C. 1921. III. 1355.)

RICHTER.

Richard Anschütz und Alfred Hilbert, Über die Einwirkung von Salpetersäure auf α-α-Diphenyläthan und α-α-Diphenyläthylen. Im Einvernehmen mit Wieland (vgl. Wieland, Rahn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1770; C. 1921. III. 1281. u. die dort zitierten Arbb.) haben die Vff. die Einw. von HNO₈ auf α-α-Diphenyläthylen eingehend unters. — Diphenylmethylcarbinol (aus C₆H₅MgBr u. Essigester; Kp.₁₂ 154—155°) liefert mit konz. H₂SO₄ in Eg. quanitativ α-α-Diphenyläthylen. Man behandelt den KW.-stoff in Eg. mit 1 Mol. HNO₆ erst bei Zimmertemp., dann bei 100°, fällt mit W. u. kryst. fraktioniert aus A. Das 1. Reaktionsprod., das vermeintliche "α-α-Diphenyläthylmethylykol-mononitrit", ist der α-α-Diphenyl-β-nitroäthylakohol, (C₆H₅)₂C(OH) · CH₂ · NO₂, F. 106—107°; das bei 87—88° schm. "Diphenylvinylnitrit" ist aus dem A. durch H₂O-Abspaltung entstandenes α-α-Diphenyl-β-nitroäthylen, (C₆H₅)₂C: CH · NO₂; das 3. Reaktionsprod.

das gelbe "Dinitrit", F. 146—147°, ist α - α -Diphenyl- β - β -dinitroäthylen, $(C_6H_5)_sC$: $C(NO_s)_s$, entstanden durch Anlagerung von HNO_s an Diphenylnitroäthylen zu α - α -Diphenyl β -dinitroäthylalkohol u. Abspaltung von H_sO . — Bei der Red. des α - α -Diphenyl- β - β -dinitroäthylens durch $SnCl_s$ u. HCl in A spaltet das zunächst entstandene α - α -Diphenyl β - β -diaminoäthylen NH_s ab unter B. von Diphenylketimid, $(C_8H_5)_sC$: C: NH, das sich in Diphenylacetonitril, $(C_6H_5)_sCH$. CN umlagert.

Daß bei der Einw. von HNO₈ auf α-α-Diphenyläthan in Eg dieselben Reaktionsprodd. wie aus dem α-α-Diphenyläthylen entstehen, erklärt sich dadurch, daß die HNO₈ den KW-stoff zu Diphenylmethylcarbinol oxydiert und dieses in α-α-Diphenyläthylen verwandelt. Das Carbinol liefert in Eg. mit 1 Mol. HNO₈ hauptsächlich α-α-Diphenyl-β-nitroäthylalkohol, mit ½ Mol. HNO₈ bei längerer Einw. neben anderen Prodd. α-α-Diphenyläthylen. — α-α-Diphenyläthylen nimmt demnach im Verh. gegen HNO₈ eine Art Mittelstellung zwischen Äthylen u. Bzl. ein. — Eine (im Original facsimilierte) Notiz aus dem Nachlaß August Kekulés zeigt, daß Kekulé 1877 in dem Prod. der Einw. von HNO₈ auf Äthylen nicht mehr das "salpeter-salpetrigsaurer Glykol", sondern das Nitrat des Nitroäthylalkohols sah. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1854—59. 17/9. [10/5.] Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

Walter Peters, Über Additionen organischer Basen an Metallsalze. Pyridin (Py), Piperidin (Pip) und Athylendiamin (en) werden an Platindoppelsalze addiert. Die erhaltenen Koordinationszahlen sind in Übereinstimmung mit der WERNERschen Theorie der Nebenvalenzen 2, 4, 6. — Die Addition der genannten Verbb. konnte nur in wss. Lsg. vorgenommen werden. Die erhaltenen Ndd. sind in den gangbaren Lösungsmitteln nicht l. Die Pyridinate riechen stark, die Piperinate etwas, die Diaminate gar nicht nach der addierten Base, Folgen der leichten oder weniger leichten Abspaltbarkeit der Basen. Es besteht - entgegen den Erwartungen kein Zusammenhang zwischen Affinitäts- oder Dissoziationskonstante und Koordinationszahl. - Pyrridin-Additionen: CuPtCl. 6 Py, lange dicke Nadeln, kornblumenblau; CdPtCla · 6 Py, weißer, käsiger Nd., verliert bei 120° 3 Mol., bei 200° die übrigen 3 Mol. Py; MnPtCl₆ · 6 Py, ziegelrot, leicht zers.; NiPtCl₆ · 6 Py, gelbgrün, verbleicht bald; CoPtCla · 6 Py, gelbbraun. — Piperidin-Additionen: NaPtCla · 2 Pip, rotbraun; BaPtCl₄·4Pip; Na₂PtCl₆·4Pip, schwachgelb; CuPtCl₆·2Pip, grünblau; ZnPtCl6 · 4 Pip, weiß; CdPtCl6 · 2 Pip, oliv; NiPtCl6 · 6 Pip, schmutzig grün, wird gelb. - Athylendiamin-Additionen: ZnPtCl6 · 2 en, dunkelgelber, breiiger Nd., wird weiß: CdPtCl6 · 6 en, gelb, kleine Krystalle; NiPtCl6 · 2 en hellrot. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 172-76. 8/8. [April] Berlin, Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochsch.) GERLACH.

Adolf Sonn und Fritz Benirschke, Darstellung einiger Alkyloxychinoline und ihrer Tetrahydroderivate. Es wurden Äthoxytetrahydrochinolin (I.), 6,7-Methylendioxychinolin (II.) und aus Brenzeatechinäthylenäther über die Aminoverb. das entsprechende Chinolin- u. Tetrahydrochinolin (III.) dargestellt. Aus 6-Aminopiperonal und Acetaldehyd entstand eine Verb. von der Zus. C₁₈H₁₆O₆N₂, der wahrscheinlich Formel IV. zukommt.

Versuche. p-Athoxychinolin. Als Oxydationsmittel bei der Synthese nach SKRAUP dient Nitrobenzol. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad erhitzt 101*

man ganz langsam im Ölbad auf 130°. Setzt die Rk. ein, so kühlt man sofort ab. Nachdem die Hauptrk. vorüber, hält man das Gemisch noch etwa 3 Stdn. bei 138, bis 140° im gelinden Sieden. — Chlorhydrat, C1, H1, ON, HCl + 2H2O. Aus A. lange, schmale, prismenartige Nadeln, F. 224° (unkorr.). - 6 Athoxy-1,2.3,4-tetrahydrochinolin, C11H15ON (I.). Mit Sn + HCl. Grünlichgelbes Öl, Kp., 164-166°. Chlorhydrat. Aus A. oder W. weiße Nadeln, die u. Mk. als derbe Prismen erscheinen, F. 218° (unkorr). Der Geschmack ist scharf, bitter und etwas sauer. p-Athoxytetrahydrochinolin [N-carbonsäureamid], C12H18O2N2. Mit KCNO in Essigsäurelsg. Weiße, glänzende, tafelförmige Krystalle, F. 154-155° (unkorr.) nach vorherigem Sintern. Ll. in h. Bzl. und Essigester, so gut wie unl. in A., Lg. und W. Von verd. Säuren nicht aufgenommen. - 0,0'-Methylenbrenzcatechin. Kp. 175°. - 4-Amino O,O'-methylenbrenzcatechin. Mit Sn + HCl bei 50°. Schwach gelbes Öl, Kp. 156°. Geruch nach NH_a. — Chlorhydrat, F. 195° unter Dunkelfärbung. - 6,7-Methylendioxychinolin, C10H7O2N. Die Hauptrk. ging bei 125° ohne stürmisches Aufsieden vor sich. Schwach gelbliches Öl, Kp., 180-182°; es erstarrte in der Vorlage strahlig-krystallinisch; F. 77°. Ausbeute gering. - Chlorhydrat, C10H2O2N, HCl. Bräunlich gefärbte, glänzende Nadeln, die sich u. Mk. als zerklüftete Platten erweisen. F. 273° unter Zers. — 6-Aminopiperonal. Durch Red. von N. [6-Nitropiperonyliden]-p-toluidin in A. mit Na, S und Spaltung der Aminoverb., F. 143°, durch Erhitzen mit schwach alkal. W. Aus Bzl. + Lg. Nadeln. F. 107°. Löst sich in Mineralsäuren mit lebhaft roter Farbe. — Verb. IV., C18H16O6N2. Aus Aminopiperonal und Acetaldehyd in A. bei Ggw. von wenig verd. NaOH. Aus Bzl. oder Chlf. intensiv gelbe Nadeln, u. Mk. anscheinend hexagonale Säulen. F. 177°. In Mineralsäuren mit lebhaft roter Farbe l. — 6,7-Äthylendioxychinolin, C11HeO2N. Bei 125° die Hauptrk.; noch 3 Stdn. auf ungefähr 130° erhitzt. Schwach gelb gefärbtes Öl, Kp. 196°. Die strahlige Krystallmasse aus absol. A. krystallisiert, F. 97°. L. in A., Essigester u. Aceton, unl. in W. - Chlorhydrat. Aus A. feine, gelbe Nadeln, F. 223°. - 6,7-Athylendioxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, C11H18O2N (III.). Mit Sn + HCl. Dickes, gelbes Öl, Kp. 207°. Aus A. spießige Nadeln, F. nicht ganz scharf bei 78°. - Chlorhydrat. Aus A. feine, glänzende Nädelchen, F. 201°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1730-38. 17/9. [14/5.] Königsberg i. Pr., Univ.) SONN.

Ingo W. D. Hackh, Strukturbeziehung zwischen Isochinolin- und Phenanthrenalkaloiden. Man kann eine Verwandtschaft der Struktur der meisten Alkaloide ableiten, wenn man vom 1-Benzylisochinolin ausgeht. Die Beziehungen sind mit den vom Vf. vorgeschlagenen Symbolen (vgl. Chem. News 121. 85; C. 1919. III. 632) dargestellt. (Chem. News 123. 178-79. 30/9. San Francisco, Cal.)

Heinrich Wieland, Über die Alkaloide der Lobelia-Pflanze I. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 95; C. 1916. I. 110.) Aus dem Extrakt der nordamerikanischen Lobelia inflata wurden neben dem Hauptalkaloid Lobelin noch 3 in wesentlich geringerer Menge vorhandene Nebenalkaloide isoliert, von denen eines als Lobelidin beschrieben wird. - Die Isolierung des Lobelins, C28H29O2N gelingt auf Grund der Boobachtung, daß sein HCl-Salz aus der wss. Lsg. durch Chlf. ausgeschüttelt werden kann, während die harzigen Salze der Begleitbasen im W. festgehalten werden. Die Base bildet breite farblose Nadeln (aus A, Bal. oder A), F. 130-131°; zu 3,7°/0 l. in k. A., swl. in W. in PAe, wl. in A, ll. in Chlf., h. Bzl. u. h. A; $[\alpha]_{0}^{15} = -42,85^{\circ}$ (in A., c = 1,482). Enthält die 2 O-Atome wahrscheinlich in ätherartiger Bindung, keine Lacton- u. Methoxylgruppen; der N ist vermutlich tertiär gebunden; beständig gegen KMnO4 in s. Lsg. - Die Löslichkeit der Salze nimmt in der Reihe Sulfat, Nitrat, Bromid, Chlorid zu. HCl-Salz, Nädelchen (aus W.), F. 182°, zu roter Fl., zll. in A, schwerer in W. — C32H39O2N + HBr. - (C32H30O2N)2PrCl6, nicht krystallisiert. - Eine typische Zerfallsreaktion des Lobelins ist, daß es bei mehrstdgm Erhitzen mit W. im Rohr auf 110º Acetophenon abspaltet, das zu mehr als 60º/o der für 1 Mol. berechneten Menge isoliert wurde. - Acetophenon-o-nitrophenylhydrazon, C14H1,O2N2, orangerote Nadeln (aus A), F. 143°. - Lobelidin, C20H25O2N, aus den letzten äther. Mutterlaugen vom Lobelin; kleine Prismen (aus A), F. 106°. - HCl-Salz, verfilzte Nädelchen (aus W.), leichter l. in W. als das Lobelinsalz; gegen 160° gelb, dann rot, F. 165° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1784-88. 17/9. [9/5.] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Höhn.

Kurt Heß und Franz Anselm, Über das Di-[N-methyl-a-pyrrolidyl] methan, IV. Mitteilung über die Alkaloide der Hygrinreihe. (III. Mitt. vgl. HESS u. FINK, Ber. Disch, Chem. Ges. 53. 781; C. 1920. III. 194.) Vff. reduzierten Di-α-pyrrulketon, aus Pyrrylmagnesiumbromid mit COCl, dargestellt, mit Pt und H, zu Di-αpyrrolidylmethan. Die Base ließ sich leicht zum bitertiären Deriv. methylieren. Das synthetische Prod. bestand aus mehreren Isomeren; diese ließen sich in Form ihrer vorzüglich krystallisierenden biquaternären Methylammoniumjodide voneinander trennen. Auch die Basc aus Cuskhygrin, mit der die synthetische nicht identisch war, bestebt aus 2 Isomeren. Vff. glauben, in den beschriebenen Verbb. neue Isomerenpaare aufgefunden zu haben, deren Isomerie auf die Asymmetrie des N-Atoms (vgl. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 139; C. 1920. I. 504.) zurückgeführt werden muß. - Beim synthetischen Prod. haben Vff noch ein drittes Jodmethylat beobachtet. - Aus reinem Cuskhygrin bildete sich durch Einw. von HCl im Rohr auf 170-180° (6 Stdn.) Hygrin. - Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Cuskhygrin bei Ggw. von etwas W. entstand in kleiner Menge Hygrinhydrazon, das

durch alkoh. Spaltung N-Methyl-α-propylpyrrolidin ergab.

Versuche. Di-α-pyrrylketon, C, H, ON,. In die äth. Lsg. von Pyrrylmagnesiumbromid leitet man trocknes COCl, (21/, Stde.). Aus A. mit PAe. fraktioniert gefällt; der Rückstand von der Mutterlauge destilliert, Kp., 200-220°. Die vereinigten Präparate aus CH,OH umgelöst, gut ausgebildete, derbe Prismen, F. 156-157°. - Hydrazon, CoH10N4. Aus Bzl. oder wasserhaltigem CH10H umgelöst, F. 115-117°. - Di-α-pyrrylmethan, CoH10N2. Durch 12stdg. Erbitzen des Hydrazons mit Na-Athylatlsg. auf 150°. Kp., 163-167°. Aus Lg. umgelöst, F. 73°. — Di-α-pyrrolidylmethan, C₉H₁₈N₂. Mit Pt und H, unter Anwendung eines Zweikammerschüttelgefäßes (Abbildung). Wasserklares, stark alkal. Öl, Kp. 112 bis 122°. Ausbeute 25°/0. Das Präparat enthält mehrere stereoisomere Formen; aus dem Pikratgemisch läßt sich ein Pikrat vom F. 1960 berausfraktionieren. --Di-[N-methyl-α pyrrolidyl]-methan, C₁₁H₂₁N₂. Mit CH₂O und HCOOH bei 145-150° (5 Stdn). Wasserhelles Öl, Kp.14 115-120°. Von schwach basischem Geruch. Aus dem Pikratgemisch ein Pikrat, aus wasserhaltigem A. gefiederte Nadeln, F. 1950 bei kurz vorhergehendem Sintern. - Biquaternäre Jodnethylate des Di-[N-mcthylα-pyrrolidyl]-methans, C13 H28 N.J. Das in A. nahezu unl. Isomere krystallisiert aus CH.OH in vierkantigen, regelmäßigen, dichtgedrängten Tafeln, F. 290° unter beginnender Gasentw. — Au-Salz, C₁₃H₂₃N₂Au₂Cl₃. Eigelber, mkr. Nd., F. ca. 275° unter Aufschäumen, kurz vorher Sintern und Schwarzfärbung. - Aus der alkoh. Mutterlauge ein Jodmethylat vom F. 180°. Aus A. beim langsamen Abkühlen oft gefiederte Nadeln. In h. CH,OH weitgehend l. - Die beiden Jodmethylate entstehen in annähernd gleicher Menge. - In sehr geringer Menge ein drittes Isomere durch Ausziehen des Robprod. mit kaltem CH, OH. Kleine Würfelchen u. Prismen, F. 146-147°. In A. leichter l. als die Isomeren. - Biquaternäres Jodmethylat des durch Abbau aus Cuskhygrin gewonnenen Di-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-methans, C1. H2. N. J. Der in A. nahezu unl. Anteil zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus CH₈OH den konstanten F. 263°. Lange, flache Prismen, die oft mehrere mm lang waren und manchmal lanzettlich erschienen. Der leichter 1. Anteil krystallisierte in den von HESS und FINK (l. c.) beschriebenen Formen, F. 201°. -

α-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-propan, C₈H₁₇N. Coniinartig riechendes Öl, Kp.₁₄ 45 bis 50°. — Pikrat. Derbe Prismen, F. 125°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2310 bis 2326. 15/10. [12/8.] Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule.)

Hermann Leuchs, Emil Hellriegel und Harry Heering, Über die Oxydation des Kryptobrucinolons und seine Darstellung aus Brucinolon-b. (Über Strychnosalkaloide. XXIX. (XXVIII. vgl. Leuchs und Hintze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2204; C. 1920. I. 123.) Beim Kochen von Acetylbrucinolon b mit alkoh. KOH erhält mau zu gleichen Teilen Äthoxydihydrobrucinolon und Kryptobrucinolon, das schon früher aus dem "Nebenprod. I." $C_{i1}H_{i4}O_6N_2$ mit b. NaOH erhalten wurde und sich auch aus dem Äthoxydihydrobrucinolon durch Kochen mit alkoh. KOH gewinnen läßt. Äthoxydihydrobrucinolon enthält eine acetylierbare OH-Gruppe u. ist in Aceton gegen KMnO₄ beständig. Das Monoacetat des Kryptobrucinolons liefert mit KMnO₄ in Aceton in $40^{\circ}/_{\circ}$ ig. Ausbeute eine von der aus Acetylbrucinolon a gewonnenen verschiedene Säure $C_{i3}H_{i4}O_{i0}N_{i}$, die wie das Oxydationsprod. des Brucinolons a durch Erhitzen mit HCl unter Abspaltung von Essigsäure und Oxalsäure zerlegt wird. Beide Säuren enthalten demnach die Gruppie-

rung >N·CO·CO, HHO, C·C, dagegen sind die N-haltigen Spaltstücke voneinander verschieden. Da in der Reaktionsfolge:

Brucinolon a NH₃ Brucinolon b alkoh. KOH Kryptobrucinolon

die Doppelbindung erst vom N um ein C-Atom verschoben und dann unter ähnlichen Bedingungen wieder zurückverlegt wird, dürften auch im übrigen Teil des Moleküls Umlagerungen eintreten, so daß die ursprüngliche Lage der Doppelbindung wieder bevorzugt wird. Der aromatische Rest bleibt anscheinend unverändert, da er sich gegen HNOs wie die anderen Brucinolone verhält. Wie die als Dihydroxyacetylbrucinolone aufzufassenden neutralen Zwischenprodd. bei der Oxydation der Acetylbrucinolone, scheint auch das Nebenprod. I. C21H24O6N2 ein tertiäres Hydroxyl zu enthalten, das ihm zugleich seine Alkalilöslichkeit verleiht, da mit Essigsäureanhydrid nur ein Monoacetat erhalten werden konnte; ein Übergang zum Kryptobrucinolon auf diesem Wege gelang nicht. Beim Erhitzen von Kryptobrucinolon mit Essigsäureanhydrid allein auf 100° entsteht ein gegen KMnO, beständiges Acetyl-(dehydro?)-brucinolon, das beim Erhitzen mit methylalkoh. NH, auf 100° in (Dehydro?)-Brucinolon übergeht. Des Acetat entsteht in geringer Menge auch aus Brucinolon b durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein und darauffolgende Veresterung in Ggw. von Na Acetat und ist identisch mit dem schon früher bei der Oxydation des Acetylbrucinolons b erhaltenen unoxydierbaren Prod.

Experimenteller Teil. Kryptobrucinolon, $C_{21}H_{22}O_5N_2 + 1^1/_2H_2O$. Grüngelbe Blättehen aus h. CH_3OH . F. $190-192^{\circ}$. $[\alpha]_D^{17} = -150,9^{\circ}$, $-150,7^{\circ}$, $-151,1^{\circ}$ (in Eg.; p = 3,75). — Äthoxydihydrobrucinolon, $C_{23}H_{28}O_6N_3$. Farblose Prismen aus CH_3OH mit 1 Mol. Krystall- CH_3OH . Sintert von 106° au, sebm. meist gegen 110° , bisweilen erst gegen 132° unter Gasentw. Sebm. getrocknet unscharf bei 110 bis 120° . $[\alpha]_D^{20} = -44,2$, -45,1, -44° (in Eg.; p = 3,52). Sll. in Aceton, Eg., Chlf., Bzl., zll. in h. W., Essigester, CH_3OH , A., wl. in der Kälte; zwl. in Ä. Unl. in verd. Laugen u. Säuren. Gibt die rote Brucinrk. Aus A. krystalliert $C_{23}H_{28}O_6N_2 + C_9H_8O$. Sintert gegen 130° , sehm. unter Gasentw. bei 135° , getrocknet 105 bis 125° . — Oxydihydrobrucinolon III., $C_{21}H_{24}O_6N_2$. Nebenprod. bei der Einw. von alkoh. KOH auf Acetylbrucinolon b. Wasserbaltige Blättchen oder Nadeln aus W., sintert von 213° an, F. $219-221^{\circ}$, ll. in A., Aceton, Chlf., zll. in h. W., l. in Alkalien. $[\alpha]_D^{17} = -49,5^{\circ}$ (in Eg.; p = 2,85). — Acetyläthoxydihydrobrucinolon, $C_{15}H_{20}O_7N_2$. Prismen aus A., F. $219-220^{\circ}$, ll. in Aceton, Eg., Chlf., l. in A., wl. in A. und W. $[\alpha]_D^{16} = -78,2^{\circ}$ (in Eg.; p = 3,28). — Kryptobrucinolonhydrathydro-

chlorid, C21H24O6N2, HCl (vgl. LEUCHS und PEIRCE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2661; C. 1912. II. 1658). Prismen aus h. A. - Chinon aus Kryptobrucinolon, C10 H16 O5 No. Aus Kryptobrucinolon und 5-n. HNOs bei 0°. Rote Nadeln, verfärbt sich von 250° an. Fast unl. in k. W., leichter l. in h., in A. und Aceton, ll. in Eg. Mit SO, entsteht das Hydrochinon aus Kryptobrucinolon, C19H18O2N2. Farblose Täfelchen, Il. in A., l. in h. W. Laugen lösen mit brauner Farbe. - Nitrochinon aus Kryptobrucinolon, C19H15O7N8. Mit 14-n. HNO8 bei 0° oder mit 5-n. HNO, bei 50-60°. Orangefarbene Nadeln, swl. in organischen Lösungsmitteln, W. von 100° l. 1/8000. — Nitrohydrochinon aus Kryptobrucinolon, C10 H11 O1Ns. Ockergelbe Prismen aus h. A., verkohlt bei 263-265°, l. in h. W. und Eg. Gibt keine violette Farbrk. - Acetylkryptobrucinolon, C23H24O8N2. Prismatische Säulen aus h. A. oder Essigester, F. 272–274°. $[a]_{p^{15}} = -199.5^{\circ}$ (in Eg; p = 3.575), sll. in Chlf. und Eg., zll. in Aceton, Bzl., Essigester, unl. in verd. Säuren und Alkalien. Gibt mit KMnO, in Aceton bei 0° die Acetylkryptobrucinolonsäure, C, H, O, N, + 1/2 H2O. Nadeln oder dreieckige Täfelchen, F. ca. 280° unter Bräunung und Gasentw., sll. in CHaOH, zll. in h. A. und Aceton, wl. in Eg., in k. und h. W. etwa 1:100. Geschmack sauer-bitter, Rk. auf Lackmus stark sauer. CuC, H, O, O, N, --8 H.O. Apfelgrüne Nadeln u. Prismen, swl. in h. W. (CasHasOno Na) Fe(OH). Braunviolette Prismen oder Nadeln. L. unter Farbänderung in sd. W. und Alkoholen. - Bei der Oxydation des Kryptobrucinolons mit KMnO, in Aceton entsteht eine Substanz, die aus Chlf. in Blättchen, aus h. W. in Nadeln krystallisiert. Sintert von 230° an, F 260° (Zers.). Nur in überschüssiger Lauge 1. - Acetyloxydihydrobrucinolon I., C28 H28O7 N2. Aus dem Nebenprod. I. mit Essigsäureanbydrid und Na-Acetat. Prismen aus A., F. 253-254°, sll. in Chlf. und Eg., zll. in Aceton. $[\alpha]_{\rm p}^{15} = -22,3^{\circ}$ (in Eg.; p = 5,34). — Acetyldehydrobrucinolon oder Acetylbrucinolon c, C33H32O6N2 oder C33H34O6N2. Gelbe Nadeln oder Prismen aus A., F. 312°, wl. in A. und k. Aceton, kann auch aus Essigsäurcanhydrid krystallisiert werden. $[\alpha]_{\rm p}^{18} = -431^{\circ}, -419.7^{\circ}$ (in Eg.; p = 2.64). — Dehydrobrucinolon (?), $C_{\rm el}H_{\rm el}O_{\rm e}N_{\rm e}$ oder C21H22O3N2. Rechtwinklige, gelbliche Täfelchen aus A., Nadeln aus sd. W., F. ca. 315° (Zers.); Il. in Chlf. und Eg., swl. in Aceton. $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -376^{\circ}$ (in Eg.; p = 3,84). Gibt bei der Acetylierung wieder das Ausgangsmaterial. Das Acetyldehydrobrucinolon wird ferner in geringer Menge erhalten, wenn Brucinolon b mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt und mit Na-Acetat nachacetyliert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2177-90. 15/10. [13/6.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

Harper F. Zoller, Untersuchungen über die Viscosität des Caseins. Löst man Casein in NaOH, KOH, LiOH, NH4OH, Na2CO3, Na3AsO4, Na3SO3, NaF und Na2PO3, so liegt in allen Fällen das Maximum der Viscosität bei $p_H=9,1-9,25$, und zwar enthalten die Lsgg. dann $8-10^{\circ}/_{\circ}$ Casein, wenn 98×10^{-5} Grammäquivalente der Base auf 1 g Casein entfallen. In Boraxlsg. liegt das Maximum bei $p_H=8,15-8,2$. Erhitzt man das Casein auf 60° und darüber, so erhält man in Alkali Lsgg. von hoher Viscosität. Bei $p_H=10,0-10,5$ beginnt Spaltung des Caseinmoleküls. (Journ. Gen. Physiol. 3. 635-51. 20/5. [25/2] Washington, U. S. Dep. of Agric.)

E. Biochemie.

Dorothy Haynes, Die Wirkung von Salzen und Nichtelektrolyten auf Pufferlösungen und amphotere Elektrolyte und die Beziehung dieser Wirkungen zur Zelldurchlässigkeit. Unterss. von Pufferlsgg. von Phosphaten u. Acetaten zeigen, daß die [H'] durch Zusatz von Neutralsalzen in den Pufferlsgg. zu-, durch Zusatz von Nichtelektrolyten abnimmt. Zwischen ein- und zweiwertigen Kationen besteht ein ausgesprochener Unterschied, ein geringer, aber deutlicher zwischen K- und Na-Salzen. Der Zusatz von Nichtelektrolyten verschiebt bei Ampholyten den isoelek-

trischen Punkt, vor allem für geladene Ionen. Oberhalb des isoelektrischen Punktes sind die Zellmembranen positiv geladen u stoßen Kationen ab, unterhalb des isoelektrischen Punktes negativ u. lassen Anionen nicht durch. Die Wrkg. von Salzzusätzen und Nichtelektrolyten erklärt sich durch die Rk. der Puffermischung des Protoplasmas. (Biochem. Journ. 15. 440—60. [15/3.] Imper. College f. Wissensch. u. Technol.)

William J. Pope, Chemie und Leben. Chemische Vorgänge im lebenden Wesen, Aufnahme und Verarbeitung von O₂ u. CO₃ durch die Pflanze, Ausnutzung der Sonnenenergie, Aufbau von N-Verbb. und Verarbeitung von pflanzlichen Prodd. (Chem. Age 5. 334—35. 17/9. [7/9.*] New York.)

GRIMME.

I. Pflanzenchemie.

H. Haehn, Über das Verfärbungsproblem des Kartoffelsaftes. 3. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 44, 277; C. 1921 III. 1247) Die 2. Fraktion der Tyrosinase ist anorganischer Natur und kann durch die verschiedensten mineralischen Salze vollkommen vertreten werden Die andere Enzymkomponente, die a Tyrosinase, ist organischer Natur, sie ist gegen Hitze unbe-tändig; 60-70° werden noch vertragen, ein Erwärmen bis 80° zerstört die α-Tyro-inase. Hierbei scheidet sich eine Erweißverb. aus. Wahrscheinlich aber ist die Oxydase kein Proteid im gewöhnlichen Sinne, sondern ein anderer organischer Stoff, der durch längeres Kochen zerstört wird. Das zerstörte Enzym durch längeres Lagern bei Zimmertemp, zu regenerieren, ist nicht möglich. - Den Mechanismus der Tyrosinaserk erklärt Vi. folgendermaßen. Nach BACH zerfällt das Tyrosin zunächst in p-Oxyphenylacetataldehyd, NH,, CO, und H, welch letzterer durch einen Acceptor gebunden wird, der aus dem Enzym unter dem Einfluß von O entsteht. Er wird abwechselnd durch den H des W. reduziert und durch den freien O, wieder oxydiert, wahrscheinlich durch Vermittlung der Phenolase. Der Aldehyd wird dann durch andere Enzyme in das Melaninmolekül übergeführt. Dabei wird zunächst ein zweites OH in den Benzolkern eingeführt, das abgespaltene NH, tritt wieder in Rk., und es könnte sich ein Dioxyindigo bilden. - Die mineralischen Salze sind zunächst zur Aktivierung der a-Tyrosinase, dann zur Sichtbarmachung des Melanins nötig. Dasselbe entsteht zuerst in äußerst feiner Dispersion und ist rosa gefärbt. Jetzt bewirken die Salze infolge ihrer elektrolytischen Eigenschaften eine Koagulation und rufen größere Zusammenballungen der Melaninteilchen hervor, und die Farbe geht in Braunrot, Rotviolett, Blau und Schwarz über. - Wird rotes Melanin aufgekocht, so geht es plötzlich in die grünschwärzliche Phase über; diese letztere kann also nicht auf biochemischem Wege entstanden sein, offenbar hat hier eine Koagulation durch Wärme stattgefunden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 44. 325. 330. 29/9. Berlin, Inst f. Gärungsgewerbe.)

Samuel Coffey, Der Mechanismus der Oxydation trocknender Öle, wie eine Untersuchung der wahren Sauerstoffabsorption sie ergibt. Teil I. Leinsamenöl und seine Fettsäuren. Die wahre O₃-Absorption hat für ein gegebenes Öl einen ganz bestimmten Wert. — Die Oxydation ist nicht eine einfache Autoxydation, da die O₃-Aufnahme um 25% größer ist, als sich nach der Jodzahl berechnen läßt. — Die freien ungesättigten Säuren wurden in der gleichen Weise oxydiert wie die Glyceride; das Glycerinradikal übt keinen Einfluß aus. — Die Säuren müssen in einer H₃-Atmosphäre dargestellt werden. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1152—61. Juli. [4/5.] Nottingham, Univ.)

Samuel Coffey, Linolen- und Hexabromstearinsäuren und einige ihrer Derivate. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1152; vorst. Ref.) Es gelang nicht, aus den fl. Fettsäuren des Leinsamenöls reines linolensaures Zn zu isolieren. Ein An-

zeichen dafür, daß von der \(\alpha\text{-Linolens\(\text{aure}\)}\) mehr als eine Hexabromstearins\(\text{aure}\) in dem Additionsprod, vorhanden ist, wurde nicht gefunden.

Experimentelles. Hexabromstearinsäure. Unl. in h. oder k. Lg. (Kp. 100 bis 140°), Å., Chlf., mäßig l. in h. Bzl. und Eg. Aus Eg. kleine Nadeln, F. 185°. Swl. in A.; löst sich darin erst nach längerem Kochen, wobei etwas Zers. sich bemerkbar macht. — Chininsalz, C₁₈H₂₀O₂Br₆, C₂₁H₂₄O₂N₂. Aus Bzl. undeutliche, krystallinische Verb., F. 169° unter Zers. (Steigerung der Temp. um 0.25° pro Sekunde). — Strychninsalz, C₁₈H₃₀O₂Br₆, C₂₁H₃₁O₂N₂. Aus den Komponenten in Bzl. (90°/₀) + A. (10°/₀). Flache, mkr. Rhomben, die sich beim Erbitzen bei 200° dunkel färben und bei 224-226° unter Zers. schmelzen. — Morphinsalz. Mkr. Rhomben, F. 181-182°. — Narkotinsalz. F. 184°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1306-10. August. [8/7.] Nottingham, Univ)

Samuel Coffey, Der Mechanismus der Oxydation trocknender Öle, wie eine Untersuchung der wahren Sauerstoffabsorption sie ergibt. Teil II. Linolen- und Linolsäure. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1306; Teil I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1152; vorst. Reff.; vgl. ferner Journ. Soc. Chem. Ind 40 T. 19; C. 1921 IV. 58.) Die beiden ungesättigten Säuren des Leinsamenöls nehmen in verschiedener Weise O₂ auf. — Das Gemisch von α - und β -Linolensäure wurde oxydiert, wie in Teil I. beschrieben, und ebenso die β -Säure allein, nachdem man die α -Säure als Hexabromstearinsäure entfernt hatte. — 1 Mol. α -Linolensäure nimmt fast genau 9 Atome O auf; die Rk. verläuft nach Vf. nach folgendem Schema:

Die Linolsäure nimmt 4 Atome O auf, wobei primär das Diperoxyd entsteht:

C₀H₁₁⋅CH : CH⋅CH₂⋅CH : CH⋅[CH₂]₁⋅COOH →

C₀H₁₁⋅CH⋅CH⋅CH₂⋅CH⋅CH⋅[CH₂]₁⋅COOH

h-coor

Zusammensetzung des Leinsamenöles:

Gesättigte Säuren und Un	verseif bares .	8,1 %	Jodzahl
Glycerinradikal		4,3 ,,	0
Ölsäure			4,5
Linoleäure			86,1
Linolensäure		34,1 ,,	93,5
		100	184,1

(Journ. Chem. Soc. London 119. 1408—15. Sept. [8/7.] Nottingham, Univ.) Sonn. Erich Schmidt und Erich Graumann. Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten. I. Mitteilung: Methode zur Reindarstellung pflanzlicher Skelettsubstanzen (I). Pflanzenteile von Inkrusten, z. B. Holz von Lignin, derart zu befreien, daß inkrustenfreie Kohlenhydrate, wie Cellulose u. Hemicellulosen, erhalten werden, gelang bisher nur unter gleichzeitigem Angriff der Polysaccharide. Inkrustenfreie und völlig unangegriffene Kohlenhydrate werden gewonnen, wenn man die inkrustierenden Substanzen mit Chlordioxyd entfernt. Dieses wirkt in wss. Lsg. auf Cellulose, mercerisierte Cellulose, Oxycellulose, Mannan, Xylan, Stärke und Pilzzellstoff nicht ein; ebenso sind Polysaccharide aufbauende Verbb. wie Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Xylose, Arabinose, Maltose und Glykosamin (HCl-Salz) gegen wss. Clo. beständig. Ein Verbrauch von Clo. läßt aber die geringsten Mengen von Inkrusten

erkennen, so daß z. B. Lignin als der von ClO₂ angreifbare Holzbestandteil definiert werden kann. Infolge dieses spezifischen Verh. des ClO₃ lassen sich sowohl die Inkrusten wie die Skelettsubstanzen von Pflanzenteilen quantitativ bestimmen. Im harzfreien Holz der Kiefer (Pinus silvestris) ergaben sich so durchschnittlich 63,28% Skelettsubstanzen, mithin 36,72% Lignin, während die Methode von WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER nur 27,35% Lignin gibt. Die zur Befreiung des Kiefernholzes nötige Menge ClO₂ beträgt nur 13,50% des harzfreien Holzes.

Zur Darst. einer gesättigten wss. ClO,-Lsg. erhitzt man 40 g gepulvertes KClO, mit 150 g gepulverter krystallisierter Oxalsäure in 20 ccm W. bei Ausschluß des direkten Tageslichtes im Wasserbad, wobei bei 60° Badtemp. die Entw. beginnt, und nimmt das mit wenig W. gewaschene Gas in 51 W. (braune Flasche, Eis-Kochsalzkühlung) auf. Die maßanalytische Best, des ClO, (KJ, Thiosulfat) erfordert wegen der Dampfspannung der Legg. eine besondere Apparatur; über diese, sowie den App. zur Darst, des ClO, siehe d. Orig. - 0,5 g des zu prüfenden Materials werden 24 Stdn. bei Zimmertemp. mit wss. ClO. Lsg. in Berührung gelassen; in W. unl. Stoffen werden vor, l. nach Einlassen der 1/20-n bezw. 1/6-n ClO3-Lsg. in den Kolben gegeben. Die Empfindlichkeit des ClO, selbst gegen Spuren von Alkali bedingt bisweilen Zusatz von 1 ccm 1/10-n HCl, so bei in W. unl. Stoffen, die bei Darst, mit alkalisch reagierenden Substanzen in Berührung waren. Nach 24 Stdn. bestimmt man den ClO2-Gehalt der Lsg.; ist die Differenz zwischen angewandter und nach 24 Stdn. gefundener ClO₂-Menge größer als - 20/0, so läßt dieser Verbrauch auf Inkrusten schließen, im andern Fall ist die Substanz inkrustenfrei. -Zur Darst. der Skelettsubstanzen des Holzes befreit man Sägespäne durch wiederholte Extraktion mit h. A.-Bzl. (1:1) vom Harz, behandelt dann 100 g, fein gemahlen, in brauner Glasstöpselflasche mit 2-3 l 1/8 n ClO.-Lsg. 24 Stdn. bei Zimmertemp., filtriert und wäscht, bis s. KJ-Lsg. nicht mehr zers. wird, und erhitzt dann 1-11/, Stdn. mit ca. 1,5 1 20/nig. Natriumsulfitlsg.; die Behandlung mit ClO, und Sulfit wird wiederholt, bis die Skelettsubstanz inkrustenfrei ist.

Darst. von inkrustenfreiem Xylan: Man behandelt 100 g ligniufreies Buchenholz, mit ca. 1 1 5% iger NaOH 24 Stdn. bei Zimmertemp., saugt ab, fällt aus dem Filtrat das Xylan als Na-Verb. durch Zusatz von 2 Vol. A., zers. die Na-Verb. mit Eg. und extrahiert im Soxhlet mit A. und A. Während Xylan, mit den übrigen Skelettsubstanzen noch vereint, sich mit ClO, nicht umsetzt, wird es isoliert von ClO, angegriffen, da durch die Alkalibehandlung im Xylan-Molekül für ClO, angreif bare Atomgruppierungen geschaffen werden, deren Zahl von der angewandten Alkalikonz. abhängig ist. Der nach Extraktion des Xylans verbleibende Rückstand ist resistent gegen ClO. - In gleicher Weise erhält man Mannan aus inkrustenfreien Steinnußspänen. Auch im Mannanmolekül wird durch Einw. von Alkali eine für ClO, angreifbare Atomgruppierung geschaffen; wird diese durch Behandlung mit CiO2, dann Sulfit beseitigt, so ist das zurückbleibende Mannan gegen ClO2 wieder indifferent. - Zur Best. der Skelettsubstanzen, bezw. des Lignins in Kiefernholz trocknet man ca. 0,25 g entharztes, fein gemahlenes und gesiebtes Holz bei 78° und 0,5 mm Druck zur Gewichtssubstanz und behandelt wie oben mit Clo. u. Sulfit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1860-73. 17/9. [27/6.] Berlin, I. Chem. Univ.-Inst.)

A. Tschirch, Besitzt die Pstanze Hormone? Verf. nimmt an, daß auch Pstanzen Hormone besitzen. Dadurch wird z. B. die Tatsache erklärt, daß gewisse Pilze nur von gewissen Pstanzen angenommen werden, die durch das von dem Pilz ausgeschiedene Hormon chemotaktisch auf den Pilz wirken. Vf. unterscheidet Aktivierungs-, Zellteilungs- u. Antibormone. Ein besonderes Hormon bewirkt die Aktivierung der Stärke bildenden und lösenden Enzyme. Die Hormone gehören zu den wichtigsten Regulatoren des Stoffwechsels. Sie sind als chemische, organische oder

anorganische Substanzen aufzufassen, die schon allein dadurch aktivierend auf ein Enzym wirken können, daß sie eine Änderung der H'-Konz. bewirken. Ihre chemische Beschaffenheit ist so wenig aufgeklärt wie die der tierischen Hormone. (Vrtljschr. d. naturf. Ges. in Zürich 66. 201—11. 1/7. [4/4.] Bern.) GERLACH.

T. R. Hodgson, Die Zusammensetzung der Locustbohnen. Es wird als Locustbohnen auch ein Erzeugnis verkauft, daß alles andere nur keine echte Locustbohne ist, deren Zus. Smetham (Journ. Roy. Lancs. Agr. Soc. 1909) angibt. (Analyst 46. 366. Sept. Manchester. 34, John Dalton Street.)

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Freeman Weiss und R. B. Harvey, Katalase, Wasserstoffionenkonzentration und Wachstum in der infizierten Kartoffelknolle. Die Kartoffel wird durch Chrysophlyctis endobiotica infiziert. Die H'-Konz. dieser kranken Knollen ist geringer $(P_H = 6,49)$ als die der nicht infizierten derselben Pflanze $(P_H = 6,00)$; dagegen ist die Katalaseaktivität in den kranken Knollen geringer als in den gesunden. Nach der Infektion tritt schon in kurzer Zeit ein auffallendes Wachstum ein. Nach 14 Tagen waren die Knollen von 1–2 cm Durchmesser auf 5–10 cm gewachsen. (Journ. Agricult. Research 21. 589–92, 15/7. U. St. Dep. of Agric.) Geblach.

Edm. Sergent und M. Beguet, Über die Pilznatur einer neuen Erkrankung der Dattelpalmen, die die Oasen Marokkos gefährdet. Seit einigen Jahren erkranken die Dattelpalmen mehrerer marokkanischer Oasen, indem an den einzelnen Blättern weiße Flecke auftreten, daneben erscheinen braunrote Stränge, die gummöse Degeneration der Gefäßbündel. Die befallenen Pflanzen sind unrettbar verloren, und an ihre Stelle gepflanzte neue gehen ebenfalls bald unter ähnlichen Erscheinungen ein. Die Übertragung geschieht von einem Baum zum anderen, bisweilen werden ganze Anpflanzungen übersprungen. Mitwikg. von Insekten konnte ausgeschlossen werden. Bringt man erkrankte Gewebestückehen auf einen gewöhnlichen Nährboden, am besten Traubenzuckerbouillon, so entwickeln sich üppige baumwollartige Kulturen mit typischer rötlicher Farbe. Nach besonderer Unters. von René Maire gehört der Pilz in die Gruppe Neocosmospora vasinfeota. (C. r. d. l'Acad des sciences 172. 1624—27. 20/6.*)

Hugo Kahho, Ein Beitrag zur Giftwirkung der Schwermetallsalze auf das Pflanzenplasma. III. Mitt. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 120. 125; C. 1921. III. 956.) Die Giftwrkg. der zweiwertigen Schwermetallionen auf das Pflanzenplasma geht bei relativ hoher Konz. der Lsgg. in den Hauptzügen mit der Größe der elektrolytischen Lösungsdrucke parallel, besser an Schnitten von Tradescantia zebrina als an denen von Rotkohl. Doch zeigt das abweichende Verh. einiger Kationen, daß auch noch "spezifische Einflüsse" mitwirken können. (Biochem. Ztschr. 122. 39—42. 26/9. [13/6.] Dorpat. [Estland].)

E. Zaepffel, Bewegliche Stärke und Geotropismus. Werden Stengel oder Wurzel einer Pflanze in eine andere Lage gebracht, so fallen die Stärkekörner infolge der Schwere auf eine andere Zellwand. Der aus der Stärke gebildete Zucker verursacht infolge der veränderten Diffusionsrichtung eine Veränderung der osmotischen Verhältnisse in der stärkehaltigen Zelle und in den benachbarten Zellen. Dadurch wird die Turgescenz geändert, und diese veränderte Turgescenz ist wahrscheinlich die Ursache der geotropischen Verbiegungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 442 bis 445. 29/8.)

A. Stanb und P. Forgeot, Über ein Mittel, schnell den Widerstand der Milzbrandspore gegenüber der Einwirkung von Alkoholäther zu besiegen. Um ein Milzbrandantigen herzustellen, werden Milzbrandkulturen mit gleichen Teilen A. + Ä. behandelt. Dabei behalten die Sporen aber ihre Virulenz (vgl. C. r. soc. de biologie 84. 713; C. 1921. III. 1338), und nimmt man Stämme, die keine Sporen bilden,

so wird gegen Kulturen mit Sporen nicht ausreichende Immunität erzielt. Behandelt man aber sporenhaltige Kulturen auch nur 1/4. Stde. mit SCHWEITZERS Reagenz, so sind sie nun nach 24 stündiger Behandlung mit A. + A. abgetötet. Läßt man nur A. + A. auf sie einwirken, so muß dies 31 Tage lang geschehen. (C. r. soc. de biologie 85. 58-59. 11/6.* Paris, Inst. PASTEUR; Lab. milit. de recherches vétérin.)

Charles Richet, Eudoxie Bachrach und Henry Cardot, Das Wechselspiel swischen Gewöhnung und Anaphylaxie. (Untersuchungen über das Milchsäureferment. Durch Züchtungsverss. läßt sich das Milchsäureferment sowohl an HgCl, wie an Te(NO₈), in steigenden Dosen gewöhnen, doch nur bis zu einem gewissen Punkt, der bei HgCl, nach einigen Tagen, bei Te(NO1), nach mehreren Monaten eintritt. Schließlich tritt selbst kleinen Dosen gegenüber Überempfindlichkeit ein, die sich in Schwächung der Funktion äußert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1554-56. 20/6.*) SCHMIDT.

Herm. Christoph, Studien über eine biertrübende wilde Hefe. Als Fortsetzung seiner früheren Mitteilung (Ztschr. f. ges. Brauwesen 1921. 119; C 1921. III. 960) berichtet Vf. über die mit der betreffenden Hefe erzielten Riesenkolonien, über die Vergärungserscheinungen - die Hefe ist untergärig und eine Staubform -, über die Tröpschenkultur. Das Wachstumstemperaturmaximum liegt bei 52°, Sporenbildung im Minimum bei 2°, Optimum 25°, Maximum 29°; Keimung erfolgt bei Zimmertemp. in 8% ig. Würze nach 20 Stdn. Die Hefe vergärt Maltose, Dextrose, Lävulose und Saccharose, nicht aber Raffinose, Galaktose, Milchzucker, Mannit und Dextrine. Der Vergärungsgrad beträgt nach 14 tägiger Gärung 54, das sind 11º weniger als Weihenstephaner Reinzuchthefe; der Endvergärungsgrad beträgt schließlich über 75%. Das Vermehrungsvermögen ist um 5 mal geringer als das der Kulturhefe in der gleichen Zeit bei 25°. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 1921. 135-37. 15/8. 147-49. 1/9. 153-54. 15/9. Weibenstephan.) RAMMSTEDT.

Theodor Thjötta, Untersuchungen über die Ernährungsvorgänge bei den Bakterien. I. Wachstum des Bacillus influenzae auf hämoglobinfreiem Medium. Extrahiert man Schleimpilze oder Bacillus proteus durch Kochen in Bouillon oder Salzlsg., zentrifugiert oder filtriert zur Trennung von den Bakterienleibern und setzt von dieser Fl. wechselnde Mengen zu Bouillon, so erhält man einen Nährboden, auf dem Bac, influenzae gut gedeiht, umso besser, je größer der Zusatz war. Bisweilen konnte man das Wachstum schon 3-4 Stdn. nach der Impfung beobachten. Vf. vermutet, daß die das Wachstum fördernden Substanzen in den Bakterienextrakten zur Klasse der Vitamine gehören. (Journ. exp. Med. 33, 763-71, 1/6, [8/3.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

Louis Martin und Georges Loiseau, Der Diphtheriebacillus. Behandelt werden: Die bakteriologische Technik. Isolieren und Züchten von Kolonien. Das Färben der Bacillen. Die Bacillentypen nach der Form, der Färbeart u. der Agglutination. Metachromatische Granulationen. Polare Korpuskeln nach ERNST-NEISSER. Wrkg. auf Kohlenhydrate. Die fakultative Anaerobiose. Pathogene Wrkg. u. lokale Verletzungen. Der wahre Diphtheriebacillus wird erkannt aus den Kulturen, aus dem mkr. Bilde, aus seiner Wikg. auf Kohlenhydrate. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 218-28 16/9. 257-68. 1/10.)

J. W. Janzen, Der Pseudodiphtheriebacillus ist kein avirulenter Diphtheriebacillus. Eine Kultur von Pseudodiphtheriebacillen, deren Eigenschaften tabellarisch angegeben werden, zeigte nach 10 Passagen durch Meerschweinchen keine Veränderung in echte Diphtheriebacillen. Es handelt sich also wahrscheinlich um verschiedene Stämme. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 1847-50. 8/10. [Juni.] Amsterdam, Lab. voor de Gezondheitsleer der Univ.) GROSZFELD.

A. Goris und A. Liot, Beobachtungen über die Kultur von Bacillus pyocyaneus auf bestimmten künstlichen Nohrböden. Um über die chemische Natur des vom Bac. pyocyaneus gebildeten blauen Pigments, des Pyocyanins, Aufklärung zu erhalten, wurde Nährböden Ammoniumsuccinat zugesetzt, das durch NH₄-Abspaltung und Red. in Succinimid und Pyrrolidin übergeführt werden kann. Als Nährböden wurden einfacher Agar, Agar + Mineralsalze, destilliertes W. und Minerallsgg. (Na₂HPO₄ und MgSO₄) benutzt. Die Entw. von NH₃ läßt sich in den wachsenden Kulturen direkt nachweisen. In den Kulturen, die Mineralsalze enthalten, bildet sich ein grüner Farbstoff, in den anderen der blaue. Dieselben Verss. werden angestellt mit NH₄-Salzen von Oxal-, Malon-, Glutar-, Sebacin-, Suberin-, Fumar-, Malein-, Mesacon-, Itacon- u. Citraconsäure. Bei Zugabe von Oxalsäure unterbleibt die Pigmentb. Die gesättigten zweibasischen Säuren verhalten sich wie die Bernsteinsäure; die ungesättigten bilden das blaue Pigment auf reinem Agar, bei Ggw. von Mineralsalzen nur die trans-Formen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1622—24. 20/6.*) SCHM.

Peter K. Olitsky und Frederik L. Gates, Experimentaluntersuchungen über die Nasopharyngealsekrete von Influenzakranken. IV. Anaerobe Kulturen. (III. vgl. Journ. exp. Med. 33. 373; C. 1921. III. 49.) Sekret aus dem Nasenrachenraum frisch erkrankter Patienten wurde auf Ascitesfl. oder Ascites-Agar bei Ggw. eines Stückchens frischen sterilen Nierengewebes übertragen. Ebenso wie nach der Überimpfung von Lungenstücken infizierter Kaninchen, entwickelt sich um den 5. Tag eine schwache Trübung, die allmählich stärker wurde und ihr Maximum am 8. Tag erreichte. U. Mk. zeigte sich ein Bacillus von 0,15-0,3 µ Länge, meistens alleinliegend, gut färbbar mit Löfflers Methylenblau, gramnegativ. Er passiert Berke-FELD Filter Nr. V und N, pH Optimum 7,4-7,8, Kohlenhydrate werden nicht angegriffen, Symbiose mit Bac. Pfeifferi, Pneumococcus, Streptococcus haemolyticus und viridans und Staphylococcus wurde beobachtet. Durch Erhitzen auf 56° für 1/2 Stde. werden die Bacillen abgetötet, ebenso durch Einw. von Chlf. Dämpfen während 1-11/2 Stdn. Wurden Kaninchen mit diesen Kulturen geimpft, so entstanden die typischen Krankheitserscheinungen. Vff. schlagen den Namen Bacterium pneumosintes vor. (Journ. exp. Med. 33. 713-29. 1/6. [25/2.] ROCKE-FELLER, Inst for Med. Research.) SCHMIDT.

Leo Löwe und Israel Strauss, Experimentaluntersuchungen über die Encephalitis epidemica. Im Lauf ihrer Unterss. haben Vff. aus dem Gehirn kleine filtrierbare Corpuskeln isoliert, die sich auf Gewebsascites mit bestimmter p_H züchten lassen, mit Löfflers Methylenblau, Giemsalsg. oder polychromem Methylenblau färbbar sind und im mkr. Bild als kleine blaue Punkte erscheinen, die allein oder wie Diplokokken oder in Ketten oder in Klümpchen angeordnet sind. Neutralisiert man das Virus durch Zugabe von Reconvaleszentenserum und injiziert diese Mischung einem Tier, so tritt keine Infektion auf. Bei allen Tieren finden sich die Infektionserreger und die Krankheitserscheinungen auch nach intravenöser Infektion im Cerebrospinalsystem. (C. r. soc. de biologie 85. 7—9. 4/6.* New York, Mt. Sinai Hospital.)

C. B. Dyson, Der primäre Keim in den Kulturen. Bei einer kleinen Epidemie mit unspezifischen Symptomen wurden folgende Beobachtungen gewacht: Kulturen und Abstriche frisch erkrankter Fälle zeigten einen gramnegativen Coccus in Reinkultur. Rachenabstriche von Personen, die schon einige Tage erkrankt waren, zeigten das übliche Bild der Rachenflora, darunter bisweilen und vereinzelt den Coccus, bei Reconvalenszenten war er ganz verschwunden. Machte man aus den als Reinkultur imponierenden Kulturen 2 Tage später einen Abstrich, so fand man nur noch vereinzelt und schwach färbbar den Coccus, im übrigen das Bild des Rachenabstrichs eines Reconvaleszenten. Der eigentliche Erreger war überwuchert. (Brit. Medical Journal 1921, I. 932—33. 25/6. Shorncliffe, District Lab.) Schmidt.

A. Sartory, Untersuchung eines neuen Pilzes, der zur Gattung der Oorpora gehört (Stamm der Solidae von Guéguen). Der Pilz wurde neben Oidium lactis Fr. aus dem Sputum eines Lungenkranken isoliert. Es ist ein kräftiger Pilz, der leicht auf den gewöhnlichen festen u. fl. Nährböden, nicht aber auf Serum oder Ascites fl. wächst. Er verflüssigt Gelatine, koaguliert Milch innerhalb von 10 Tagen, fällt dabei das Casein und spaltet es in Peptone, gibt keine Indolrk. und verflüssigt nicht Stärke. Glucose, Galaktose und Fructose werden nicht gespalten, Saccharose wird invertiert. Das sich reichlich bildende Mycel ist zuerst weiß, bräunt sich nach 3-4 Tagen und bildet bis 4 μ lange, durch Scheidewände abgeteilte, farblose, ganz verwirrte Fäden. Die Spuren sind bräunlich, ellipsoid, messen 5 bis 8 μ :8 μ , haben körnigen Inhalt. Sie liegen meistens am Ende, in geschlängelten Ketten, ohne irgend ein Zwischenglied zwischen zwei benachbarten Sporen. (C. r. soc. de biologie 84. 939-41. 21/5. [13/5.*] Straßburg.)

4. Tierphysiologie.

Y. Doi, Studien über Atmung und Zirkulation bei der Katze. II. Die Wirkungen von Blutverlusten und Transfusion von Gummi-Kochsalzlösung. (I. vgl. Journ. of Physiol. 55. 43; C. 1921. III. 555.) Bei Sinken des Blutdrucks durch Blutentziehungen nimmt proportional die O₃-Aufnahme und das Minutenvolumen des Blutstroms ab. Das erste Absinken des Druckes wirkt stärker als späteres. — Bei sehr tiefem Fall nimmt die O₃-Aufnahme weniger stark ab als das Minutenvolumen. — Die Atem- und Pulsfrequenz steigen, die Atemtiefe und das Herzschlagvolumen nehmen ab. — Bringt man den Blutdruck nach Aderlaß durch Ringerlsg. oder Gummikochsalzlsg. (6°/₀ Gummi) zur n. Höhe zurück, so wird auch O₃-Aufnahme und Minutenvolumen wieder n. Gummikochsalzlsg. erhält den Normalzustand länger als Ringerlsg. (Journ. of Physiol. 55. 249—52. 3/8. Cambridge, Physiol. Lab.)

H. Munro Fox, Methoden zur Untersuchung des Gasaustausches von kleinen Wassertieren, mit besonderer Beziehung auf den Gebrauch von Flagellaten als Indicatoren für Sauerstoffverbrauch. Flagellaten verhalten sich positiv chemotaktisch zu einer bestimmten Konz. von gel. O2, die niedriger ist als die in W., das bei Atmosphärendruck mit O2 gesättigt ist. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 483. 501; C. 1921. III. 54. 55.) Legt man nun die Larve von Chironomus in die Aufschwemmung einer Bodokultur, so kann man aus der Verteilung der Flagellaten schließen, daß die Larve mit der ganzen Körperfläche atmet, ausgenommen sind der Kopf u. die ventralen Kiemen. Die Intensität des Gasaustausches schwankt für die einzelnen Körperteile bei den verschiedenen Individuen und bei demselben zu den verschiedenen Zeiten. Diese Resultate lassen sich mit Hilfe von Indicatorlsggbestätigen, in denen die Tiere bewegungslos liegen. (Journ. Gen. Physiol. 3. 565 bis 573. 20/5. [5/3.] Plymouth, Marine Biol. Station. Cairo, School of Medicine.) SCHM.

C. Berkeley, Anaerobe Atmung bei einigen pelecipoden Mollusken. I. Das Verhältnis anaerober Atmung zum Glykogen. Ebenso wie Mya arenaria (vgl. Collip, Journ. Biol. Chem. 45. 23; C. 1921. I. 503), können auch Paphia staminea und Saxidomus gigantea ohne Zufuhr von O, leben. Ausgedehnte Verss. haben ergeben, daß bei den ersten beiden Tieren das anaerobe Leben nicht mit einem Verlust an Glykogen verbunden ist, dagegen regelmäßig bei Saxidomus. Im Anschluß an diese experimentellen Ergebnisse bespricht Vf. die Theorien über die Beschaffung von O bei Anaerobiern. (Journ. Biol. Chem. 46. 579—98. Mai. [26/3.] Nanaimo [Brit. Columbia], Marine Biolog. Stat.)

Samuel Brody und Arthur C. Ragsdale, Die Berechnung des Wachstums der Milchkuh. Extrauterine Gewichtszunahme. Die Wachstumsperiode von Jersey- und Holsteinischen Kühen läßt 3 Höhepunkte erkennen, zwei im extrauterinen Leben

im Alter von 5 und von 20 Monaten und einen im foetalen. Berechnet man die Werte mit Hilfe der Gleichung über autokatalytische monomolekulare Rkk., so erhält man gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Maximums im 5. Monat; dagegen liegen die tatsächlichen Werte des Maximums im 20. Monat niedriger als die errechneten, was auf den Einfluß von Schwangerschaft und Laktation geschoben wird. (Journ. Gen. Physiol. 3. 623—33. 20/5. [24/2.] Columbia, Univ. of Missouri Agric. Exp. Station.)

A. J. Finks und Carl O. Johns, Untersuchungen über Ernährung. VIII. Der Nährwert der Eiweißstoffe von Preßkuchen aus Tomatensamen. (VII. vgl. Amer. Journ. Physiol. 56. 208; C. 1921. III. 361.) Bei einer Kost, in der Preßkuchen aus Tomatensamen die einzige Quelle von Eiweiß und wasserl. Vitamin bildete, wuchsen Albinoratten mit n. Geschwindigeit. Sie wurde durch Zusatz von Stärke, einer geeigneten Mischung anorganischer Salze, von Butterfett und Fett wirksam, wobei auch das Butterfett durch Speck ersetzt werden konnte. (Amer. Journ. Physiol. 56. 404—7. 1/7. [22/3.] Washington, U. S. Dep. of Agric)

Heinrich Lüsts, Zur ernährungsphysiologischen Bedeutung des Bierextraktes. Auf Grund der durchschnittlichen Zus. des heutigen 8°/0 ig. Bieres kommt Vf. zu folgendem Energiegehalt: 1 Liter = 22,5 g A. entsprechend 159,75 Calorien und 36,0 g Extrakt = 136,80 Calorien, also rund 300 Gesamtcalorien. Für die 12°/0 ig. Friedensbiere stellt sich die Calorienzahl auf 400 bis 450. Der Bierextrakttrockenrückstand ist zu 94,8°/0 ausnutzbar; der physiologische Nutzwert des Bieres selbst beträgt 91°/0 seines Energiegehaltes. Dem Bierextrakt kommt auch Genußwert zu; außerdem enthält er Nutramine, die dem Biere, wenn auch nicht stark ausgeprägt, die Eigenschaft verleihen, die Einseitigkeit einer Nahrung auszugleichen und ihre Folgeerscheinungen zu verhindern. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 1921. 143—46. 1/9. 152—53. 15/9. München, Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

P. J. Cammidge, J. A. Cairns Forsyth und H. A. H. Howard, Einige Faktoren, die den normalen Blutzuckerspiegel regulieren. In Bestätigung älterer deutscher Arbeiten fanden Vff. den Blutzuckergehalt im Hunger (12-16 Stdn. ohne Nahrung) bei 50 n. Menschen zwischen 70 und 102, im Durchschnitt 85 mg-%, bei etwa der Hälfte 80-82 mg, also recht konstant. Einnahme von Zucker bewirkt die schnellste und stärkste Steigerung, Stärke langsamere, reines Einweiß geringe und noch langsamere. Fett oder Öl senkt den Blutzuckerspiegel bei gemischter Kost. Die Höhe des Austiegs hängt nicht direkt von der absol. Menge eingenommener Nahrungsstoffe ab, sondern auch von der Art der bisherigen Ernährung. - Gibt man eine fast stärke- und zuckerfreie Gemüsekost, so steigt der Blutzucker auch an, bisweilen nicht weniger stark als durch stärkehaltiges Essen. Auch HCl wirkt so, Alkali verzögert und verkleinert den Anstieg. Dementsprechend sinkt der Blutzuckerspiegel 1/4 Stde. nach dem Essen, wenn auch der Harn alkal. sein kann, von 84 bis 60; nuch 3/4 Stde. ist er 80, nuch 1 Stde. 120 mg. — Die Glykogenhydrolyse wird extra corpus bei NaCl Zusatz stärker als durch entsprechenden Phosphatzusatz gesteigert. Die C(H) geht eine Spur nach der sauren Seite hin, und das unterstützt die Diastasewrkg. - Sekretin vermehrt die Zuckerb. in der Leber, wie auch in Durchströmungsverss. erwiesen wurde. - Bei Kaninchen fehlt die Blutzuckersteigerung nach Fütterung, wenn die Leber durch Hydrazinphosphat geschädigt ist. - Bei Hunden steigt der Blutzucker nach Pankressentfornung erst stark an, wenn weniger als 1/4 der Drüse zurückgeblieben ist. — Alle gefundenen Tatsachen lassen sich folgendermaßen erklären: Das diastatische Leberferment wird durch das Antiferment des Pankreas gehemmt, reguliert durch die Undurchlässigkeit nicht tätiger Leberzellen für NaCl und die Rk. des Blutes und der Leberzellen in nüchternem Zustand. Sekretin veranlaßt die Leberzelle zur Gallenabsonderung und so den Eintritt von NaCl in die Leber, das Pankreas zur Alkaliabgabe und so wiederum zu Eintritt von NaCl aus dem Magen ins Blut, es hemmt das die Glykogenolyse hemmende Pankreasferment. Die alveolare CO₃-Spannung läuft parallel den Blutzuckerschwankungen. — In Krankheiten ist dieser Prozeß wichtiger als nervöse Erregung, Anstieg der Temp. usw. (Brit. Medical Journal 1921. II. 586—91. 618. 15/10. London, Univ. College.)

Joseph Krafka jr., Der physiologische Nullpunkt. Eine Erklärung der Abweichung von der geradlinigen Darstellung des Reaktionsablaufes bei niedrigeren Temperaturen. Mitbearbeitet von R. P. Stevens und David F. Barrow. Die Unterss. über die Entw. von Drosophila melanogaster ergeben eine empirische Formel, die durch eine Exponentialkurve ausgedrückt wird, die in ihrem oberen Verlauf mit einem scharfen Knick zu einer Geraden wird. Bringt man einen Korrektionsfaktor: $y \sim 2^x - 0,002 \ x^6$ an, so wird bei niedrigeren Tempp. ein Nullpunkt wahrscheinlich. (Journ. Gen. Physiol. 3. 659-61. 20/5. [25/1.] Athen, Zoolog. Lab. der Georgia-Univ.)

James B. Murphy, William D. Witherbee, Stuart L. Craig, Raymond G. Hussey und Ernest Sturm, Die Wirkung kleiner Dosen von Röntgenstrahlen auf hypertrophische Tonsillen und andere lymphatische Organe des Nasenrachenraumes. 46 Patienten mit hypertrophischen u. auch sonst pathologisch veränderten Tonsillen, die zum Teil starke Hypertrophie des lymphatischen Gewebes hinter den Gaumenbögen zeigten, wurden bestrahlt. Abgesehen von 4 Fällen trat Atrophie auf, wodurch auch die Krypten geöffnet und ausgetrocknet wurden. Das Aussehen der Tonsillen wurde allmählich n. und die bakteriologische Unters. zeigte das Verschwinden der Bacillen innerhalb von 4 Wochen. (Journ. exp. Med. 33. 815—32. 1/6. [11/3] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

J. B. Christopherson, Die intravenöse Injektion von Antimonyltartrat bei japanischer Bilharzia. Bei einer 20 Jahre alten Infektion mit Schistoma japanicum brachte intravenöse Behandlung mit 0,03-0,1 g Brechweinstein täglich bis jeden zweiten Tag 31 Tage (im ganzen 1,3 g) völlige Heilung. (Brit. Medical Journal 1921. II. 551. 8/10. London.)

Léon Blum, E. Aubel und R. Hausknecht, Über die Art der Einwirkung von Chlornatrium und Chlorkalium bei den Nephritiden mit Ödembereitschaft. Verfolgt man bei Nierenkranken mit Ödemen den Na Stoffwechsel, so zeigt sich, daß seine Elimination mangelbaft ist. Zu gleicher Zeit ist mit seiner Retention Gewichtszunahme verbunden und umgekehrt. K scheint auf die Ödeme u. den Stoffwechsel nur indirekt durch seine Einw. auf den Na-Stoffwechsel zu wirken, Retention von K hat keinen Einfluß auf das Körpergewicht. Auch der Einfluß des Cl scheint nur untergeordnet zu sein. (C. r. soc. de biologie 85. 123—25. 18/6. [10/6.*] Straßburg, Clinique médicale B. de la Faculté de méd.)

O. Tezner und M. Turolt, Studien über die Wirkung der Verschiebung der Kund Ca-Ionen auf den überlebenden menschlichen Magen. Verss. an isolierten Streifen menschlicher Magenmuskulatur. Ca hemmt, K erregt die Peristaltik. — Ca-Hemmung wird durch Acetylcholin und durch BaCl, aufgehoben, ist nach Nicotin erhalten. Die Adrenalineischlaffung addiert sich zur Ca-Wrkg. Diese ist auf Sympathieuserregung zu beziehen. — K-Erregung wird durch Papaverin, nicht durch Atropin aufgehoben, sie ist der Ba-Wrkg. ähnlich, kann bis zu Muskelkrampf führen. — Es besteht ein wechselseitiger Antagonismus von Ca zu K und Ca zu Ba. — K schwächt die Adrenalinwrkg. — In Ca-freier Lsg. wirkt Acetylcholin schwächer als n, die Magenbewegungen sind gehemmt, die Vaguserregbarkeit ist herabgesetzt. — In K-freier Lsg. wirken Adrenalin und Acetylcholin stärker als n. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24, 1—10. 18/8. [10/5.] Wien, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

John C. Ferrier, Perniciose Anamie: Wiederholte Dosen von Kalomel: Besserung.

Eine Patientin mit perniciöser Anämie erhielt 6 Wochen lang zweimal wöchentlich 0,1 g Hg₂Cl₂, schon nach wenigen Dosen erhebliche Besserung des Allgemeinbefindens. Danach 6 Wochen lang einmal wöchentlich 0,1 g u. seitdem je einmal monatlich seit 3 Jahren. Das Blutbild ist auch jetzt das einer perniciösen Anämie. (Brit. Medical Journal 1921. I. 932. 25/6. South Norwood.)

E. Starkenstein, Die physiologischen und pharmakologischen Grundlagen der Calciumtherapie. Ca ist notwendiger Bestandteil des Knochensystems und erforderlich für n. Ablauf der Organfunktionen. In den Zellen finden wir K und Mg als Phosphat, in den Fll. Ca und Na als Chlorid. Ca ist nur in Mengen von etwa 0,003 g % im Blut dissoziiert, 25% des Gesamt-Ca Gehalts in Form von Eiweiß-Ca enthalten. Das Verhältnis von dissoziiertem und nichtdissoziiertem Ca kommt neben der Beziehung zu anderen Kationen in Betracht. - Ca steht in einem übrigens nicht etwa streng spezifischen Gegensatz zu Na und K einerseits, Mg andererseits. - Die Entziehung von Ca wirkt anders als Ca-Ausschüttlung durch Oxalsaure-. Phosphorsäurevergiftung und anderes. Im ersten Fall treten Ca Depots in Tätigkeit, die im zweiten nicht so schnell mobilisiert werden können. - Die vermehrte Ca-Ausscheidung bei der Rachitis ist Folge einer Ernährungsstörung mit verminderter Ca-Assimilation. Mangelndes Ca-Angebot kommt nicht in Frage. Ursache der Rachitis ist Fehlen des fettlöslichen Vitamins A. Bei der Ca-Assimilation und Tetanie liegt innersekretorisch bedingtes Versagen der Ca-Assimilation vor. Bei Tetanie kann Ca-Entionisierung durch endogene Gifte die Ursache der Ca-Verminderung im Blut sein. - Die Ca-Therapie muß durchaus nicht in Beziehung zum Ca-Stoffwechsel der Organe stehen, Ca wird wie irgend ein körperfremder Stoff verwendet, so als "Sedativum" bei Tetanie, als "Tonicum" am Herzen zur Intensivierung der Digitaliswrkg. Die Veränderung der Gerinnungszeit durch Ca tritt, wenn überhaupt, zu spät nach einer Blutung ein, um therapeutisch wertvoll oder allein durch Ca-Zunahme im Blut bedingt zu sein. - Die entzündungshemmende Wrkg. des Ca beruht auf Dichtung der Gewebslücken. Fluorescein wird mit Atophan schnell, mit Ca langsam aus dem Blut entfernt. Der Ca-Einfluß auf die Niere ist inkonstant. — Von den Ca-Präparaten des Handels ist CaCl, am wirksamsten, am giftigeten und wird am langsamsten ausgeschieden. -Bei Ca-Mangel des wachsenden Organismus genügt 0,5 g Ca zum Ersatz, sonst ist 3 g CaCl, pro dosi, 10 g pro die etwa die richtige Menge. (Therap. Halbmonatsh. 35. 553-61. 15,9. 585-99. 1/10. Prag. Dtsch. Pharmakol. Inst.)

Hanns Löhr, Über Behandlung des Typhus abdominalis mit Kupfersalzen. Bei der Behandlung des Typhus mit Dimetbylglykokolikupfer wurde kein wesentlicher Erfolg gesehen; der Krankheitsprozeß wird nicht spezifisch beeinflußt. (Therap. Halbmonatsh. 35. 499—502. 15/8. Kiel, Mediz. Univ.-Klinik.)

Howard W. Haggard, Untersuchungen über Kohlenoxydasphyxie. I. Das Verhalten des Herzens. Der Tod bei CO Vergiftung erfolgt durch Atemstillstand; infolge der angestrengten Atmung tritt eine übermäßige CO₂-Abgabe ein, durch welche das Atemzentrum gelähmt wird. Der O₂-Mangel durch die CO-Vergiftung allein vermag die Überleitung im Herzen von Vorhof zu Ventrikel nicht zu stören; diese tritt erst ein, wenn die Atmung stillsteht. Das Herzhemmungszentrum bleibt länger tätig als das Atemzentrum; wenn die Atmung stillsteht, wird es gereizt, und nun erfolgt Vorhofstillstand. Diese Erscheinung kann durch Gaben von Atropin verhütet werden. Das CO übt keine direkte toxische Wrkg. auf das Herzleitungssystem aus. Leuchtgas führt rascher zu Atemstillstand als CO in gleicher Konz. (Amer. Journ. Physiol. 56. 390—403. 1/7. [15/3.] New Haven, Yale Univ.)

L. Hallion, Vasomotorische Adrenalinwirkung auf die Nebennieren. Mit Steigen des Blutdrucks schrumpft nach Adrenalininjektion das Volumen der Nebennieren, III. 3.

und nimmt mit sinkendem Druck wieder zu. Das Volumen folgt infolge schwacher Arteriolen aber auch oft passiv den Blutverschiebungen in den großen Bauchorganen. (C. r. soc. de biologie 85. 146-49. 25/6.* Paris.)

MÜLLER.

K. Dresel und H. Ullmann, Zur Frage der nervösen Beeinslussung des Purinstoffwechsels. Nach Diuretin oder Kaffein scheiden Kaninchen das 4—5 fache an Allantoin aus als n. Einige Tage nach Durchschneidung des Sympathicus unterhalb des Zwerchfells versagt diese Diuretin- oder Kaffeinwikg. Vff. glauben an eine Adrenalinausschwemmung durch zentrale sympathische Reizung. Wie beim Zuckerstoffwechsel mobilisiert Kaffein die Adrenalinausschüttung der Purine in der Leber. Die Purinausschwemmung verdeckt bei erhaltenen Splanchnicis die Abnahme der endogenen Harnsäureausscheidung, die durch Kaffein auch hervorgerufen sind. (Ztschr. f. ges. exp. Medizin 24. 214—21. 18/8. [18/6.] Berlin. II. Med. Charitéklinik.)

E. Bardier, P. Leclerc und A. Stillmunkès, Zur Adrenalinglucosurie. Das Kaffein, ein den Sympathicus lähmendes Gift. (Vgl. Frédéricq und Descamps, C. r. soc. de biologie 85. 13; C. 1921. III. 674.) Kaninchen haben, wie n. auch nach Nicotin die übliche Adrenalinglucosurie. Sie fehlt dagegen nach intravenöser Injektion von einigen ccm 2% ofg. Kaffeinsalzlsg. Dies entspricht der Annahme, daß Kaffein den Sympathicus lähmt. (C. r. soc. de biologie 85. 281—82. 9/7.* Toulouse, Lab. de Pathol. exper.)

C. Heymans und Et. Maigre, Methylenblau als Fieber erzeugendes Mittel. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 45; C. 1921. III. 674.) Bei nicht narkotisierten Hunden steigert Methylenblau in Dosen von 0,05 g alle 10 Minuten intravenös gegeben bis zu 0,1 g im Ganzen die Körpertemp. bis 43° mit Polypnoe, ohne daß die Tiere daran sterben müssen, wenn die Temp. 42° nicht überschreitet. Bei mit Chloralose betäubten Tieren mit Untertempp. steigt die Temp. bis etwa 40°. Die Wrkg. entspricht der der Stoffe, die den Sympathicus erregen oder den Parasympathicus lähmen. Methylenblau steigert auch den Blutdruck und beschleunigt die Herztätigkeit. (C. r. soc. de biologie 85. 141-43. 25/6.* Paris, Lab. GLEY.) Mü.

R. Dériaud und H. Laugier, Vergleich der Wirkung von Cocain- und Syncainchlorhydrat auf die Reizbarkeit. Syneain wirkt im Prinzip ebenso wie Cocain auf den isolierten Froschnerven: Herabsetzung der Reizbarkeit, Vermehrung der "Rhéobase", Abnahme der "Chronaxie". (C. r. soc. de biologie 85. 324—28. 16/7.* Paris, Sorbonne.)

E. Frank und M. Nothmann, Über die Wirkung parasympathicotroper Mittel (Physostigmin und Scopolamin) auf die quergestreifte Muskulatur des Menschen mit besonderer Berück-ichtigung der elektrischen Erregbarkeit. (Vgl. Frank, Alexander Katz und Stern, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 149. 168; C. 1921. III. 674. 675.) Der quergestreifte Muskel enthält außer den Fibrillen eine Tonussubstanz, die wie der glatte Muskel vom Parasympathicus aus erregt, vom Sympathicus aus gelähmt wird. Physostigmin ist ein peripherisch angreifendes, die parasympathische Erregbarkeit steigerndes Gift. Es erzeugt, intramuskulär injiziert, eine längere Dauer und stärkere Ausbildung des idiomuskulären Wulstes nach Beklopfen des Muskels, eine Steigerung der galvanischen, nicht der faradischen Erregbarkeit. Die Anodenöffbungszuckung und der Kathodenschließungstetanus treten leichter als n. ein. Bei Schwangeren ist diese Erregbarkeitssteigerung durch Physostigmin besonders deutlich zu beobachten.

Der Unterschied von faradischer und galvanischer Erregbarkeitsänderung sprechen, wie die Resultate nach Nervendegeneration und die überstarke lokale Starre durch Physostigmin bei Paralysis agitans für den Angriff des Giftes nicht an den Muskelfibrillen o ier der motorischen Nervenendigung, sondern an dem Tonussubstrat (Sarcoplasma). — Scopolamin (0,05 mg), lokal injiziert, beseitigt oder ver-

hindert die Physostigminstarre oder die Änderung der galvanischen Erregbarkeit. Es wirkt also auch peripher, etwa wie Novocain und Cocain, die ja den gesteigerten Muskeltonus erschlaffen. Der gleiche Antagonismus besteht für die fascikulären Zuckungen, die durch Physostigmin ausgelöst werden. (Ztschr. f. d. ges. exper. Medizin 24. 129—41. 18/8. [20/5.] Breslau, Med.-Klinik.)

A Marie, Untersuchungen über das Cholesterin. Injiziert man einem Kaninchen intravenös Cholesterin, so erhält das Blut die Fähigkeit, in vitro Typhusbacillen zu agglutinieren. Durch Erhitzen auf 60° verliert das Serum diese Fähigkeit. (C. r. soc. de biologie 84. 920—21. 21/5.*)

H. Cappenberg, Neues und Neuestes über Capsella Bursa pastoris. Polemik gegen Grimme. (Pharm. Zentralhalle 62. 469; C. 1921. III. 1043.) (Pharm. Zentralhalle 62. 527—28. 1/9. [10/8.] Berlin.)

Grimme.

Clemens Grimme, Neues und Neuestes über Capsella Bursa pastoris. Zurückweisung der Angriffe Cappenbergs (Pharm. Zentralhalle 62. 527; vorst. Ref.) Richtigstellung eines Druckfehlers in einer früheren Arbeit. (Pharm. Zentralhalle 62. 495; C. 1921. IV. 931.) (Pharm. Zentralhalle 62. 528. 1/9. [20/8] Hamburg.) GRI.

Leonard Rogers, Behandlung des Asthmas mit autogenen Streptokokkenvaccinen. Auf Grund zum Teil mebrjähriger Beobachtungen kommt Vf. zu folgendem Ergebnis: 15°/0 der behandelten Fälle hatten nur eine kurze, bald vorübergehende Erleichterung; 32,5°/0 wurden im Augenblick sehr gebessert, der Erfolg war aber nur von kurzer Dauer; 52,5°/0 wurden, soweit die Beobachtung reicht, endgültig geheilt. (Brit. Medical Journal 1921. II. 71. 16/7. London, School of Tropical Med.)

E. Grynfeltt und R. Lafont, Über experimentelle Porphyrinurie. Schädigung der Leber bei einem porphyrinurischen Kaninchen nach chronischer Sulfonalvergiftung. Nach viermonatlicher Gabe von 0,2—0,25 g Sulfonal täglich erfolgt jedesmal Porphyrinausscheidung beim Kaninchen. Die Leber zeigte keine sehr erheblichen Schädigungen. Sie ähneln der bei akuter Sulfonslvergiftung. (C. r. soc. de biologie 85. 292—93. 9/7.* Montpellier, Anat.-pathol. Lab. BOUISSON-BERTRAND.) MÜLLER.

R. Lafont und F. Portes, Versuch über experimentelle Porphyrinurie (Vgl. GRYNFELTT u. LAFONT, C. r. soc. de biologie 85. 292; vorst. Ref.) Bei Meerschweinchen und Mäusen erzielt man durch Sulfonal keine Porphyrinurie. Bei Kaninchen genügt 5 Tage lang 0,2—0,25 g per os. Die Porphyrinurie wird durch Blutinjektionen nicht verstärkt. — In vitro kann man weder durch Blut, noch Organe Porphyrin erzeugen. (C. r. soc. de biologie 85. 293—95. 9/7.* Montpellier, Anat.-pathol, Lab. BOUISSON-BERTRAND u. Chem.-biol, Lab.)

René Bloch, Jean Camus und Hertz, Experimentelle Rachistovainisation und Rachisyncainisation; ihre Gefahren und Heilmittel dagegen. Beim Menschen kann man bei Synkope nach Rachianästhesie mit Stovain oder Cocain mit Kaffeininjektion in den Rückenmarkskanal lebensrettend wirken. Bei 26 Hunden sahen Vff. nach Stovain- und Syncainrachianästhesie Oblongatalähmung mit Atemstillstand schon nach untertödlichen Dosen, wenn die Tiere plötzlich ihre Lage wechselten. Stovain ist viel giftiger als Syncain und hat eine kleinere Spanne zwischen wirksamer und toxischer Dose. Kaffein beseitigt den Atemstillstand oder hindert sein Eintreten. Man soll daneben 1½ Stdn. künstlich atmen. (C. r. soc. de biologie 85. 297—99. 9/7.*)

H. Dietlen, Ein Fall von schwerer Somnifenvergiftung mit Ausgang in Heilung. Somnifen ("Roche") hesteht aus gleichen Mengen (0,1 g) Diäthyl- und Dipropenylbarbitursäure, wirkt intravenös sehr schnell schlafbringend. Bei einer Patientin bewirkten 5 Tage lang je 30—40, dann 45 Tropfen hochgradigen Erregungszustand mit Übergang in tiefen Schlaf, Koma mit schweren Atem- und

Zirkulationsstörungen während etwa 48 Stdn. (Therap. Halbmonatsh. 35. 599-600. 15/10. Dayos-Schatzalp.) MULLER.

Joh. Schwalb, Weitere Erfahrungen mit der Sanarthritbehandlung subakuter und chronischer Gelenkerkrankungen. Neben den erprobten physikalischen u. medikamentösen Maßnahmen ist die Anwendung von Sanarthrit in den Fällen geboten, in denen diese Behandlung allein keine Besserung erzielte. Vorsicht ist nötig bei Herz- und Nierenkranken. Am günstigsten wurden die Fälle von verzögerter Heilung bei subakutem und chronischem Gelenkrheumatismus beeinflußt, demnächst die von Periarthritis destruens. (Therap. Halbmonatsh. 35. 360—63. 15/6. 395—400. 1/7. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenhaus.)

F. C. Arrillaga und C. P. Waldorp, Wirkung von Chinidinsulfat auf Vorhofsflimmern. In 8 Fällen beseitigten 3 mal 0,3 g Chinidinsulfat pro Tag sehr bald das Vorhofsflimmern. (C. r. soc. de biologie 85. 313-14. 9/7. [12/5.*] Buenos Aires.) MU.

J. Mackenzie, Chinidin bei Vorhofsslimmern. Bei der klinischen Verwendung von Chinidin gibt es gewisse Gesahren: Die Ausschwemmung von Fibringerinnseln aus den Vorhösen, wenn diese ihren Inhalt plötzlich wieder entleeren können. Einen solchen Embolietod hat man schon beobachtet. Das gleiche kann bei Digitalisanwendung bei Vorhofsslimmern vorkommen. — Vorhofsslimmern an sich muß nicht immer gefährlich sein, wenn der Puls etwa 60—70 ist. Gefährlich ist dabei aber die Irregularität der Kammertätigkeit mit Dilatation. Wenn der Puls durch Digitalis langsamer wird, ist die Gefahr beseitigt. Wenn es aber nicht wirkt, sollte man Chinidin versuchen, aber nicht, wenn schon Infarkte oder Embolien vorliegen. Bei Mitralstenose muß man besonders vorsichtig sein, auch mit Digitalis, zumal bei nicht hoher Pulszahl. (Brit. Medical Journ. 1921. II. 576. 8/10. St. Andrews, Inst. for clin. Res.)

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. D. Adrian, Der Erholungsprozeß reizbarer Gewebe. Teil II. (I. vgl. Journ. of Physiol. 54. 1; C. 1921. III. 566.) Beim markhaltigen Froschnerven ist die absol. refraktorische Periode erst beendet, wenn die elektrische Erregbarkeit fast völlig abgesunken ist. Nach Erreichung des n. Potentials nimmt die Erregbarkeit allmählich wieder zu. - Beim Sartorius kehrt sie dagegen viel schneller wieder. Bei Zimmertemp, entspricht die absol. Refraktärzeit dem Anstieg, die relative dem Abfall der elektrischen Kurve. Bei niederer Temp. kehrt die Erregbarkeit langsamer zurück als die Abnahme der Erregungswelle. - Beim n. Herzmuskel beginnt bei Zimmertemp, die Erregbarkeit erst wieder genau bei oder kurz vor völligem Verschwinden der elektrischen Welle. Unter abnormen Umständen ist die erste noch mehr verzögert. - Die übernormale erhöhte Reizbarkeit in saurer Umgebung ist verbunden mit übernormal schneller Erholung ohne irgendwelche Anderung der elektrischen Welle. - Oft ist kein Unterschied zwischen dem Potential während Erholung oder Ruhe. Erregbarkeit und Potential verlaufen unabhängig voneinander. - LILLIES Membrautheorie erklärt diese Erscheinungen ausreichend: Die Potentialabnahme ist die Folge einer Permeabilitätsabnahme der Oberflächenmembran, die Wiederkehr der Erregbarkeit ist die Folge der Rückkehr der Membranen aus einem stabilen in einen unstabilen Zustand. Dieser Zustandswechsel dürfte durch Sprengung einer Verb. von Membran und Anionen beim Passieren eines Aktionsstroms hervorgerufen werden. - Die refraktäre Periode ist kein Erschöpfungszustand von aktivem Zellmaterial. Die Prozesse verlaufen an der Oberflächenmembran durch Ionenaustausch, nicht im Zellinnern. Je nach der Empfindlichkeit der Membran gegen Ionenverschiebungen reagiert die Zelle auf Zustandsänderungen. (Journ. of Physiol. 55. 193-225. 3/8. Cambridge, Physiol. Lab.) J. F. Mc Clendon, Die Wasserstoffionenkonzentration des Dünndarminhalts.

Bei langsamem Herabsteigen einer Schlundsonde aus dem Magen in den Dünndarm zeigte die durch sie erhaltene Fl. immer geringere H'-Konz. Die Bestst. wurden mit Goldelektroden durchgeführt, die mit Iridium überzogen waren. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 690—91. Dezember [8/10.*] 1920. Univ. of Minnesota Med. School.)

L. Giusti, Empfindlichkeit von Kröten ohne Nebennieren oder Hypophyse gegen Gifte. Kröten sind gegen Morphin und Veratrin etwas empfindlicher nach Entfernung der Nebennieren als nach Nierenzerstörung oder Hypophysenentfernung. (C. r. soc. de biologie 85. 312—13. 9/7. [12/5.*] Buenos-Aires.) MÜLLER.

B.-A. Houssay und E. Hug, Normale und künstliche Diurese bei Hunden ohne Hypophyse. Hypophysenlose Hunde zeigen in der n. Diurese keine Abweichungen. Wasserdiurese war geringer als n. Hypophysenextrakt erzeugt nach Hypophysenentfernung eine weit geringere Diurese als n. Die Farbstoffausscheidung der Nieren war nicht verändert. (C. r. soc. de biologie 85. 315—17. 9/7. [12/5.*] Buenos-Aires.)

Jean Camus und G. Roussy, Adiposogenitales Syndrom und experimenteller Diabetes insipidus. (Vorstellung eines Hundes.) (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1578; C. 1921. I. 822). Vorstellung eines Hundes, dem vor 1½, Jahren eine Verletzung in der Hypophysengegend gesetzt war, und der nun das Bild der Dystrophia adiposogenitalis mit Diabetes insipidus (3—4 Liter Harn pro Tag) darbietet. Die Genitalien sind verkümmert, Geschlechtstrieb fehlt. (C. r. soc. de biologie 85. 296—97. 9/7.* Paris.)

Philip D. Mc Master und Peyton Rons, Die Verlegung der Gallengänge als Bedingung für das Entstehen der Gelbsucht. Verss. an Hunden und Affen haben ergeben, daß die Ausführungsgänge von 3/4 der Lebersubstanz, ja beim Hund sogar 10/20, verlegt sein können, ohne daß Ikterus auftritt. Besteht das Hindernis längere Zeit, so tritt in den verlegten Teilen Atrophie, in dem Rest Hypertrophie auf. Im Gegensatz zum menschlichen Blut enthält das des Affen und des Hundes in der Norm kein Bilirubin, der Schwellenwert der Niere muß bei beiden sehr niedrig sein, da häufig Bilirubinurie ohne Bilirubinämie beobachtet werden kann. (Journ. exp. Mcd. 33. 731—50. 1/6. [1/2.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHM.

Louis Lapicque und Marcelle Lapicque, Zunahme der Leitungsgeschwindigkeit ("chronaxie") der Nerven durch hypertonische Lösungen. Im allgemeinen vermindern Gifte oder osmotische Änderungen die Leitfähigkeit der Nerven, nur bei Glycerin und bei 0,1 bis mehrfach zehntelmol. Rohrzuckerlsgg. steigt sie. Hypotonische Lsgg. haben die gleiche Wrkg., aber viel weniger intensiv. (C. r. soc. de biologie 85. 210—13. 2/7.* Paris.)

G. Berndt, Rätsel der Leuchtuhr. (Vgl. Boege, Naturw. Umschau 1921. 32.) Das Versagen der Leuchtuhr im Tunnel hat mit einem Einfluß der Gesteinsmassen nichts zu tun. Zum Erkennen der Leuchtfarben bedarf ein aus dem Tageslicht kommendes Auge einer Zeit von 5—15 Minuten zur Adaption. (Chem.-Ztg. 45. 392, 23/4, [26/2.] Friedenau.)

Max Übel, Rätsel der Leuchtuhr. Bemerkungen zu den Ausführungen BOEGES und Bestätigung der Erklärung BERNDTS (Chem.-Ztg. 45. 392; vorst. Ref.) (Chem.-Ztg. 45. 392. 23/4. [3/3.] Köln-Mülheim.)

Jung.

Karl G. Paul Richter, Rätsel der Leuchtuhr. Vf. kann die Angaben BERNDTS und ÜBELS (Chem.-Ztg. 45. 392; vorst. Ref.) bezüglich der Adaptierungszeit des Auges nicht bestätigen. (Chem. Ztg. 45. 783. 16/8.)

JUNG.

Max Übel, Das Rätsel der Leuchtuhr. Antwort an RICHTER (Chem.-Ztg. 45. 783; vorst. Ref.) Das Nachleuchten der Leuchtmassen nach Belichtung kann selbst am hellen Tage sofort beobachtet werden bei mäßiger Verdunklung. Das bedeutend weniger helle Selbstleuchten der radioaktiven Leuchtmassen kann an hellen Tagen

mit dem an die Dunkelheit nicht adaptierten Auge nicht wahrgenommen werden. (Chem. Ztg. 45. 783. 16/8.)

Jung.

H. Schade, P. Neukirch und A. Halpert, Über lokale Acidosen des Gewebes und die Methodik ihrer intravitalen Messung, zugleich ein Beitrag zur Lehre der Entzündung. Die pn des Blutes schwankt bei 37° nur innerhalb 7,40-7,30. Um die H.(OH)-Verschiebung in den Geweben zu messen, wird eine Glasspitze zwischen die Hautschichten geschoben, in der sich eine Elektrode in einer Atmosphäre von 5,6 Volum-% = 40 mm CO2-Spannung befindet. Man fand beim n. Menschen im Unterhautbindegewebe pH = 7,09-7,29 bei 37°, während der Blutwert 7,35 ist. Die Abweichung scheint real, nicht methodisch bedingt zu sein. Auch beim Kaninchen ist sie vorhanden. - Es ließ sich das H-Ionengefälle nach Anlegung einer Quaddel mit physiologischer NaCl-Lsg. verfolgen. - In der Muskulatur ergab sich nach starker Muskeltätigkeit p_H = 6,60-6,69, nach 2-3 Stdn. 7,08; vorher 7,3 im Durchschnitt. - Bei kardialem, bei Alkaliödem, bei Venenthrombose war pH n., bei entzündlichen Ödemen und im Eiter von 5,96-7,0. Es besteht Parallelismus zwischen dem Grad der Entzündung und dem Grad des Überwiegens der H-Ionen. Transsudate dagegen hatten p_H = 7,17-7,24. Bei Diabetes mit klinischer Acidose war die Rk. des Gewebssaftes n. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24, 11-56, 18/8. [20/5.] Kiel, Med. Klinik.) MULLER.

Wilhelm Lutz, Dermatosen nach neueren Arsneimitteln (mit Ausnahme von Arsen und Quecksilber). Die als Nebenwrkgg, beobachteten Hauterscheinungen bei der Verabreichung folgender Arzneimittel werden zusammengestellt: Interne Verabreichung: Hedonal, Veronal, Medinal, Codeonal, Luminal, Dial, Adalin, Diogenal, Nirvanol, Optochin, Atophan, Pyramidon, Melubrin, Aspirin, Krysolgan, Thiosinamin, Fibrolysin, Histamin, Urotropin, Phenolphthalein, Istizin, Tannalbin, Theacylon, Kodein, Eucodal, Pantopon, Digipurat, Digalen, Emetin, Elektrargol, Adrenalin. Externe Verabreichung: Diacetylamidoazotoluol, Orthoform, Anästhesin, Xeroform, Vioform, Anistal, Fibrolysin. (Therap. Halbmonatsh. 35, 489—95, 15/8, 521—25, 1/9, Basel.)

Frank P. Underhill und Michael Ringer, Schwankungen in der Blutkonzentration bei Influenza. In Analogie zu Unterss. von Underhill bei Gasvergiftungen haben Beobachtungen von Blumer bei Influenzakranken gezeigt, daß auch hier das letale Ende durch die starke Anhäufung des Blutes in den Lungen herbeigeführt wird. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 692. Dez. [22/10*] 1920. Yale Univ., School of Med.)

Jacques Roskam, Globuline und Blutungszeit. Durch Injektion sowohl von Gelatine wie von Extrakt aus den Köpfen von Blutegeln wird beim Hund Hypoglobulinämie erzeugt, mit der parallel, besonders regelmäßig im letzteren Fall, eine Verlängerung der Blutungszeit einbergeht. Sie wird hervorgerufen durch die Verminderung der Gerinnungsfähigkeit. Daraus erklärt sich die therapeutische Wrkg. von Koagulationsmitteln bei Purpura hämorrhagica. (C. r. soc. de biologie 85. 18 bis 20. 4/6. [25/5.*] Liège Univ., Lab. de recherches de la clinique médicale.) SCHM.

Wallace O. Fenn, Die Phagocytose fester Teilchen. III. Kohle und Quarz. (II. vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 465; C. 1921. III. 71.) Suspendiert man Quarz u. Kohleteilchen in Serum, so werden die letzteren viermal so schnell von Leukocyten aufgenommen wie die ersteren, und die durch Beobachtung gefundenen Werte stimmen mit den aus der Zahl der Zusammenstöße errechneten gut überein. Bei Schwammzellen ist das Verhältnis 3:1. Zur Erklärung weist Vf. auf die geringere Haltbarkeit der Kohle-Serumlsg., beide Eigenschaften können durch die größere Oberflächenspannung bedingt sein. Eine Analogie zu dieser selektiven Phagocytose ist der Schlämmprozeß zur Trennung von Metallen, wobei die Schwermetalle im allgemeinen größere Affinität zu der Ölluftphase haben. In Anlehnung an RHUMBLER

(Arch. Entwicklungsmechan. 7. 279) wurden Kohle und Quarz in 90% ig. A., der Öltropfen, und in W., das Chlf. enthielt, suspendiert. Immer sammeln sich die Kohleteilchen auf den Oberflächen zwischen den Phasen schneller. In Übereinstimmung damit steht, daß Bakterien in der Blutbahn schneller phagocytiert werden, wenn sie leicht agglutinabel sind. — Um bei den Zählungen eine gleichmäßige Höhe der Flüssigkeitsschicht, die die suspendierten Leukocyten und die gleiche Anzahl Kohle. u. Quarzteilchen enthält, zu erzielen, wird das Deckgläschen auf einige Objektträgerscherben mit Kollodium fest aufgekittet, was Vf. als Filmmethode bezeichnet. (Journ. Gen. Physiol. 3. 575—93. 20/5. [15/1.] Boston, HARVARD Med. School.)

S. Marbais, Menschliches Steapsin als Antikörper gegen Olivenöl, hervorgerufen durch Tuberkulinimpfe in Olivenöl. Im Serum des gesunden Menschen findet sich ein Stoff, der kleine Mengen Oliven- und Erdnußöl zur Emulsion bringt und noch in großen Verdünnungen nachzuweisen ist. Nach Injektion lediglich von Olivenöl zeigt sich gesteigerte Wrkg. nicht nur gegen dieses, sondern auch gegen Erdnußöl. Die Wrkg. scheint also nicht spezifisch zu sein. (C. r. soc. de biologie 85. 288—90. 16/7.)

E. Nicolas und P. Rinjard, Intravenöse Injektionen von virulentem Blut bei der Überimmunisierung der gegen Rinderpest geimpften Tiere. Injiziert man geimpften Tieren steigende Mengen gifthaltigen, mit Citronensäure behandelten Blutes, so treten bei manchen Rindern nach den Injektionen deutliche Erscheinungen von Anaphylaxie auf. Das Serum so behandelter Rinder ist nicht so aktiv wie das von Tieren, die subcutan geimpft wurden. (C. r. soc. de biologie 85. 82—85. 18/6.*)

Frank A. Mc Junkin, Tuberkulinüberempfindlichkeit nicht tuberkulöser Meerschweinehen, die durch Injektion von bacillenfreien Filtraten erzeugt wird. Spült man einem Meerschweinehen, das an schwerer Bauchfelltuberkulose leidet, die Peritonealhöhle mit einer Salzlsg. aus oder suspendiert die zerriebenen Bauchorgane in ihr und filtriert durch ein Berkefeldfilter, so erhält man eine Fl. frei von Bakterien. Injiziert man hiervon einem gesunden Meerschweinehen nach 7-8 Tagen eine kleine Menge Tuberkulin, so reagieren die Tiere hierauf wie tuberkulöse, ohne daß sich krankhafte Veränderungen in ihrem Organismus nachweisen lassen. (Journ. exp. Med. 33. 751-62. 1/6. [16/2.] St. Louis, Washington Univ. Med. School.) SCHM.

6. Agrikulturchemie.

0. Nolte, Über das spezifische Gewicht einiger Bodenkonstituenten in Abhängigkeit von der Teilehengröße. Vf. bestimmte die D. der nach Art der Schlämmanalyse
erhaltenen Fraktionen verschiedener Teilehengröße und fand nur eine größere D.Zunahme zwischen der feinsten Fraktion und der nachfolgenden. Alsdann sind
wesentliche Unterschiede nicht mehr festzustellen. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde
11. 117—19. Braunschweig, Landw. Vers -Stat.)

BERJU.

Fr. Breest, Studien über die Pho phorsäure im Boden und im Wasser. Nr. 1. Über die Nachwirkung von Phosphorsäuredüngung und gelöste Phosphorsäure im Teich. Um zu untersachen, ob die Nachwirkg der P Düngung in Teichen auf Lösungsvorgängen der aufgespeicherten Bodenphosphorsäure beruht oder eine Folge biologischer Vorgänge ist, untersucht Vf. an einer Reihe von Teichen, die dauernd ohne P-Düngung geblieben waren, und an solchen, die bis zum Jahre 1919 einschließlich mit P gedüngt und 1920 zum ersten Male ungedüngt blieben, den P-Gehalt des Bodens vor der Bespannung im Mai und des W. nach der Bespannung im Juni, August und Oktober. Die analytische Unters zeigte eine Anreicherung an P. im Teichboden, dagegen machte sich eine Nachwirkg, der P-Düngung durch höheren P-Gehalt des W. analytisch nicht bemerkbar. In unmittelhar über dem

Boden entnommenen W.-Proben ist der P-Gehalt größer als in gewöhnlich entnommenen oder im Oberflächenw. Wahrscheinlich sind die in der Grenzschicht zwischen W. und Boden wirksamen biologischen Faktoren (z. B. Bakterien) von ausschlaggebender Bedeutung für den P-Gehalt des W. (Internat. Mitt. f. Bodenkunde 11. 111—16. München, Bayer. biolog. Vers.-Anst. f. Fischerei.) BERJU.

Edmund Jarvis, Ein neuer Mottenbohrer des Zuckerrohrs. Es wird ein neuer Zuckerrohrschädling (Polyocha Sp., Familie der Pyralidae, Pyramidenmottenbohrer), der die Zuckerrohrfelder in Australien befällt, an Hand von Abbildungen beschrieben. (Sugar 23. 441—43. August. Queensland, Australia. Sugar Expt. Station.)

E. Bresslau, Über ein angebliches Fliegenbekämpfungsmittel. Unter der Bezeichnung "Hidot" wird von der Fabrik chemisch-technischer Präparate P. Altmeyer, Zeitz, ein Fliegenvertilgungsmittel in den Handel gebracht, das aus CaCo, MgCOs und anderen gleichwertigen Stoffen als Grundlage besteht, denen Mehl, Kleie und Zucker als Nährboden und Sporen des Fliegenpilzes Empusa muscae als wirksame fliegentötende Substanz beigemengt sind. Nach den Unterss. des Vfs. enthält dieses Mittel überhaupt keine infektionsfähigen, bezw. für Fliegen schädliche Empusassporen und ist zur Fliegenbekämpfung ganz ungeeignet. (Ztsehr. f. angew. Entomologie 8. 176—79. Sept. Frankfurt a. M., Georg Speyer-Haus.) Beel.

K. Escherich, Uraniagrün im Tafelform. Von der Firma Aug. Elhardt & Söhne in Kempten wird seit kurzem Uraniagrün in Tafelform herausgebracht, das viele Vorteile gegenüber den pulverförmigen Präparaten aufweist. Die Tafeln hatten eine feste Konsitenz, lösten sich rasch in W., besaßen eine höhere Schwebefähigkeit als Uraniagrün + Kalk und ergaben auch keine Verbrennungserscheinungen an Obstbäumen u. anderen Pflanzen. Seit der fabrikmäßigen Herst. dieses Präparates sind jedoch einige Mängel in Erscheinung getreten, die den seinerzeit vorgelegten Proben nicht anhafteten, wie die große Brüchigkeit der Tafeln u. das Vorkommen von Verbrennungserscheinungen. In dieser Beziehung widersprechen sich jedoch die Angaben aus der Praxis ganz bedeutend. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich bei der fabrikmäßigen Herst. der Tafeln Ungleichheiten in der Zus., bezw. physikalischen Struktur ergeben. (Ztschr. f. angew. Entomologie 8. 188-89. Sept.)

Herrmann, Arsensalze zur Bekämpfung des Apfelwicklers. (Carpocapsa pomonella L.) Vergleichende, dreijährige Spritzverss. mit Schweinfurter Grün (Uraniagrün) mit 58%, As₂O₂, Bleiarseniat mit 32,9%, As₂O₅, u. arsensaurem Blei (Zabulon) zur Bekämpfung des Apfelwicklers zeigte bei sonst nicht wesentlichen Unterschieden die volle Wrkg. des Uraniagrüns schon nach 1—2 Tagen, während die Wrkg. der Pb Salze erst nach 5—6 Tagen eintrat. Das Uraniagrün hatte vor den Pb-Salzen wieder den Nachteil, daß es auch trotz vorschriftmäßigen Ausspritzens Verbrennung der Blätter hervorrief. Die Bekämpfung des Apfelwicklers mit As ist der Bekämpfung mittels Fanggürtel vorzuziehen. (Ztschr. angew. Entomologie 8. 119—25. Sept. Proskau, Zoolog. Vers.-Stat. der höheren Gärtnerlehranst.)

Ed. Verschaffelt, Das Aufschwellen von Abrussamen. Ein ansehnlicher Teil der Abrussamen des Handels schwillt in W. auf, indem die Oberbaut der Samenhaut nahe beim Hilus berstet, ein anderer Teil kann sich bei heiler Oberbaut sehr lange in W. halten. Erhitzung der Samen in W. und mechanische Bearbeitung erhöhen die Fähigkeit der Oberhaut, zu bersten, und des Samens, aufzuschwellen, wie es bei den meisten Samen des Handels der Fall ist. (Pharm. Weekblad 58 1319—28. 8/10.)