

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

S., *Ernst Beckmann* †. ERNST BECKMANN, geb. 4. 7. 1853, gest. 12. 7. 1923, war zunächst Apotheker, dann Assistent bei OTTO, Braunschweig, Privatdozent in Braunschweig u. Leipzig, Professor in Gießen, Erlangen, Leipzig, Berlin u. bis 1921 Direktor des Kaiser WILHELM Inst. für Chemie in Dahlem. (Pharm. Ztg. 68. 551.)

DIETZE.

H. G. Tanner, *Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Adsorption*. In ein Becherglas von etwa 1 l Inhalt bringt man eine hinreichende Menge der Lsg. von oxalsaurem Maachitgrün, gießt sie sogleich aus u. spült das Glas mit W. aus, bis die Farbe anscheinend völlig verschwunden ist. Darauf bringt man nochmals 5–10 ccm W. in das Becherglas, benetzt seine Wand damit u. gibt das W. in ein Reagensglas. Wiederholt man das letztere Verf. mit 5–10 ccm Eg., so erscheint dieser in einem zweiten Reagensglas gegen einen weißen Hintergrund deutlich grün. Zusatz von Eg. zu dem im ersten Reagensglas befindlichen W. ruft keine Änderung hervor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 437–38. Eugene [Oregon], Univ.)

BÖTTGER.

C. H. Spiers, *Die Elektronentheorie der Valenz angewandt auf Koordinationsverbindungen*. Vf. ergänzt bezw. verbessert die theoret. Ausführungen von LOWRY (Chemistry and Ind. 42. 316; C. 1923. III. 278). — Die reduzierende Wrkg. von $K_2Co(CN)_4$ rührt vom komplexen Anion, nicht vom K-Atom her. — Zur Erklärung der Stabilität verschiedener Komplexverb. wird noch die Hypothese von EASTMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 438; C. 1922. III. 122) herangezogen und ihre Brauchbarkeit am Beispiel von 32 Cyaniden gezeigt, von denen 26 eine vollständige Atomhülle aufweisen. — Die Annahme, daß ein Atom seine Atomschale zu der des nächstfolgenden Edelgases zu vervollständigen sucht, muß dahin ergänzt werden, daß ein Atom je nach Umständen zu einer größeren oder kleineren stabilen Zahl zu ergänzen sucht. — Weiterhin geht Vf. auf die Struktur von NH_3 u. Stickstoffbasen enthaltenden Komplexen wie auch von Sauerstoffsäuren der Metalle ein. Die auf Vanadium folgenden Metalle bauen wahrscheinlich Schalen von 18 Elektronen auf, was wohl auch mit der Farbe zusammenhängt. (Chemistry and Ind. 42. 534–38.)

BEHRLE.

J. A. Christiansen, *Über das Geschwindigkeitsgesetz monomolekularer Reaktionen*. Vf. versucht das einfache Gesetz DUSHMANS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 397;

C. 1921. III. 577) für die Geschwindigkeit monomolekularer Rkk.: $k = s \cdot e^{\frac{-h\nu}{RT}}$ (s = Konstante, R = Gaskonstante pro Mol.) u. dem dazugehörigen Postulat. $s = \nu$ mit der von HERZFELD (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 161; C. 1921. III. 1389) sowie von TRAUTZ (Ztschr. f. Physik 2. 113. [1920]) gefundenen Beziehung für die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit bei nicht zu hoher Temp.

$$k = \frac{R}{h} T \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

in Einklang zu bringen. Vf. nimmt an, daß die reagierenden Moleküle im Energieverteilungsgleichgewicht mit den übrigen sind, u. entwickelt mittels Vorstellungen aus der Einsteinschen Wärmestrahlungstheorie eine allgemeine Gleichung:

$$k = \frac{p_m}{p_n} e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \frac{\nu}{1 - e^{-\frac{h\nu'}{RT}}}$$

p_m bzw. p_n ist die aprior. Wahrscheinlichkeit des m -ten, bzw. n -ten d. h. normalen Zustandes, ε_m bzw. ε_n sind die entsprechenden Energien von einem willkürlichen Nullpunkt ab gerechnet, ν ist die Frequenz der emittierten Strahlung, die einer neuen chem. Verb. mit einem Zustand n' entspricht, der mit dem n . Zustand ident. sein kann aber nicht muß. Da $\nu = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_n}{h}$ ist u. $\frac{p_m}{p_n}$ der Größenordnung nach gleich 1 gesetzt werden kann, entsteht bei kleinem $\frac{h\nu'}{RT}$ die Gleichung HERZFELDS:

$$k = \frac{p_m}{p_n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \frac{RT}{h},$$

bei einigermaßen großem $\frac{h\nu'}{RT}$ ein der Gleichung DUSHMANS annähernd entsprechender Ausdruck:

$$k = \frac{p_m}{p_n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \nu'.$$

Die Aktivierungswärmen entsprechen fast immer Frequenzen in der Nähe von 10^{-14} u. für $\nu' = 10^{-14}$ sind beide Gleichungen wenig verschieden. Infolge einiger Schwierigkeiten in bezug auf die Zerfallskonstanten des akt. Mol. versucht Vf. eine Verb. zwischen DUSHMANS Formel u. RIBAUDS (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1134; C. 1921. III. 1058) Ausdruck für den innermolekularen Dämpfungskoeffizienten nachzuweisen, ohne jedoch auf den Mechanismus der intramolekularen Prozesse einzugehen. Es zeigt sich dabei, daß es möglich scheint, die monomolekularen Rkk. in der Weise aufzufassen, daß die primäre Aktivierung durch Stöße stattfindet, daß aber außerdem Reaktionsketten ausgebildet werden, welche bewirken, daß die Geschwindigkeit von der richtigen Form u. Größe wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 91–98. 1922. Kopenhagen, Univ.) LINDNER.

J. A. Christiansen, *Über den thermischen Zerfall des Phosgens. Reaktionskinetische Studie.* (Auszug aus der Diss. des Vfs. Kopenhagen 1921). Vf. untersucht die therm. Zers. des COCl_2 mittels der manometr. Methode in einem App., der nach dem Prinzip von WARBURGS Differentialozonometer gebaut ist. Der App. besteht aus dem Reaktionsgefäß u. dem Kompensator, die nebeneinander im elektr. Ofen liegen, einem Verbindungsstück zum Gasometer, der Phosgenbombe u. einem Cl -Gasometer. In der ersten Versuchsreihe wird das Reaktionsgefäß allein mit COCl_2 (KAHLBAUM), in der zweiten Versuchsreihe mit Gemischen von $\text{COCl}_2 + \text{Cl}_2$ gefüllt. Cl_2 wird aus $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$ dargestellt, mit $\text{CO}_2 + \text{A.}$ verdichtet u. in den Gasometer übergeführt. Die Versuchstemp. liegen zwischen 655 u. 782° absol. Zählung. Die Ergebnisse sind qualitativ eindeutig. Bei den Verss. mit reinem COCl_2 sind die Geschwindigkeiten im Anfang sehr klein, steigen mit steigendem Übersetzungsgrad bis zu einer gewissen Grenze u. nehmen dann wieder ab. Bei den $\text{COCl}_2 + \text{Cl}_2$ -Gemischen ist die Geschwindigkeit schon bei Beginn der Verss. beträchtlich, wodurch die katalyt. Einw. des Cl_2 auf den Zerfall des COCl_2 erwiesen ist. Die Werte für k steigen in der ersten Reihe von $8,6 \cdot 10^{-2}$ (705° abs.) bis $19,3 \cdot 10^{-2}$ (720° abs.). Die Resultate lassen sich gut durch die Formel:

$$\frac{h}{C_{\text{COCl}_2} - \xi} = k_1 \sqrt{C_{\text{Cl}_2}} + k_2$$

wiedergeben. h ist die Zerfallsgeschwindigkeit, $\xi = \frac{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}}{K}$, worin K die Gleichgewichtskonstante für den Zerfall des $COCl_2$ ist. Für die zweite Versuchsreihe erhält Vf. folgenden brauchbaren Ausdruck für die Zerfallsgeschwindigkeit:

$$h = k \sqrt{C_{Cl_2}} (C_{COCl_2} - \xi) + \delta_0 \cdot 10^{-\alpha (t - t_0)}$$

δ_0 u. α sind Konstanten, $t - t_0$ ist die Zeit vom Beginn des Vers. Die k -Werte steigen von $0,53 \cdot 10^{-2}$ bei 655° abs. bis $354 \cdot 10^{-2}$ bei 782° abs. Allgemein gilt:

$$h = k \sqrt{C_{Cl_2}} (C_{COCl_2} - \xi)$$

für das Intervall von $705-745^\circ$ abs. nur dann, wenn die Konz. von Cl_2 , CO u. $COCl_2$ von derselben Größenordnung (10^{-3} bis 10^{-4} Mol. pro Liter) sind. Vorausgesetzt, daß sich der Ausdruck für h mit der Temp. nicht ändert, kann k aus der

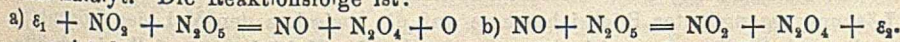
Gleichung $\log k = -\frac{11420}{T} + 15,154$ berechnet werden, die im Intervall von $685-782^\circ$ abs. gilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 99-138. 1922. Kopenhagen.) LINDNER.

J. A. Christiansen und H. A. Kramers, *Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*. Vf. gehen von der Tatsache aus, daß Elementarrkk. in einem System, in dem eine Rk mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht, verhältnismäßig selten sind, so daß gleichzeitig nur ein ganz kleiner Bruchteil sämtlicher Moleküle reagiert. Sie versuchen, die Vorstellungen RUTHERFORDS u. BOHRs über den Bau der Atome u. Moleküle u. über die Art der Prozesse, die in diesen vor sich gehen können, auf das Problem der chem. Rkk. direkt anzuwenden. Die *Theorie der unimolekularen Gasrkk.* führen Vf. auf Grund von früheren Vorstellungen durch (vgl. vorverst. Ref.). Sie nehmen Temperaturgleichgewicht zwischen den Molekülen im n. u. im akt. (a.) Zustande an u. stellen gemäß ARRHENIUS die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k' = A \cdot \frac{p_a}{p_n} \cdot e^{-\frac{\epsilon_a - \epsilon_n}{RT}}$$

auf ϵ ist die Energie, p das statist. Gewicht des betreffenden Zustandes (n. bzw. a.) u. A die Wahrscheinlichkeit pro Sek., daß ein aktiviertes Mol. zerfällt. Vf. untersuchen, ob die Aktivierung schnell genug vor sich geht, um die Annahme des Temperaturgleichgewichtes zwischen dem n. u. aktiven Zustand zu rechtfertigen. Sie verfolgen daher die Aktivierungsmöglichkeiten durch Absorption von Hohlraumstrahlung sowie durch Stoß u. kommen auf dieser neuen Grundlage durch Kombination mit dem Energieverteilungssatz zu der gleichen oben angeführten Formel: für die Geschwindigkeitskonstante. $1/A$ ist nach der Ableitung die Zeit, in der ein akt. Mol. noch im Mittel von einem Stoß inaktiviert werden kann, d. h. seine mittlere Lebensdauer. Aus Versuchsdaten ergibt sich diese Zeit häufig zu 10^{-14} Sek., sie hat also eine ähnliche Größenordnung wie die Umlaufzeit für die in Atomen u. Molekülen lose gebundenen Elektronen.

Vf. deuten das seltene Vorkommen kinet. unimolekularer Gasrkk. dadurch, daß die akt. Reaktionsprodd. Nebenrkk. veranlassen können, die von Fall zu Fall sehr verschiedener Art sind. Im Falle einer in einem großen Konz.-Intervall kinet. unimolekular verlaufenden Gasrkk. können die akt. Reaktionsprodd. ihre Energie nur an ganz bestimmte Molekelarten abgeben. Die von DANIELS nebst Mitarbeitern (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 53. 44. 2402 C. 1921. III. 89. 1923. I. 1207) untersuchte therm. N_2O_3 -Zers. verläuft unimolekular. Die N_2O_5 -Moll. werden von akt. N_2O_4 -Moll. zertrümmert. Eine erste Beimischung von N_2O_4 -Moll. beschleunigt die Zers. katalyt. Die Reaktionsfolge ist:



ϵ_1 ist die notwendige Aktivierungswärme, ϵ_2 die entsprechende Energieabgabe. Bedingung für den unimolekularen Verlauf ist 1., daß das nach Gleichung a ge-

bildete NO immer mit N_2O_5 nach Gleichung b reagiert, u. 2., daß das nach b gebildete energiereiche NO_2 nach a immer mit N_2O_5 reagiert.

Nach der Entwicklung der Vff. verschwindet der prinzipielle Unterschied zwischen uni- u. multimolekularen Rkk., da alle therm. Rkk. durch Stöße eingeleitet werden u. insofern bimolekular sind. Hingegen sind Elementarrkk. unimolekular bei der Annahme, daß die Rkk. in den reagierenden Molekelkomplexen nach demselben Wahrscheinlichkeitsgesetz wie die spontane Ausstrahlung bei Atomen erfolgen. Vff. glauben, daß auch in der Photochemie die Stöße immer eine wichtige Rolle spielen, selbst wenn die Rkk. in dem ausschließlich durch Strahlung angeregten Mol. eintreten könnten. Zum Schluß stellen Vff. eine Übersicht über unimolekulare Rkk. zusammen. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 451—71. Kopenhagen, Univ.) LINDNER.

P. N. Pawlow, *Erwiderung an N. A. Kolossowski auf seine Bemerkungen zur Abhandlung von P. N. Pawlow „Über den Molekularzustand reiner Flüssigkeiten“*. Vf. weist die Behauptung KOLOSSOWSKI'S (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 613; C. 1923. III. 582), der Ausdruck der Molekularoberfläche disperser fl. Systeme durch Funktion v^n ($v = M/d$, $M = \text{Mol.-Vol. der Fl.}$, $d = D$, $n = \text{beliebige Zahl}$) sei ein grober geometr. Fehler, zurück, da es auch möglich ist, die Oberfläche statt $v^{1/2}$ durch v^n auszudrücken (vgl. CHWOLSON, Lehrb. d. Physik I. 17 [1914] russ. Ausgabe). Die Behauptung des Vfs., die Regel von KISTJAKOWSKY ist unbrauchbar für Unterss. des Molekularzustandes fl. Systeme auf Grund der vom Vf. aufgestellten Gleichung $(v v^n/T)_{\text{corr}} = \text{univ. Konstante}$, wird von KOLOSSOWSKI ebenfalls wegen des Ausdrucks v^n bestritten, doch bedarf dieser auf Grund des Vorhergesagten nach Vf. eines anderen Beweises. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 463—64. 1918. Odessa.) OEHRN.

N. R. Dhar und K. C. Sen, *Studien über Adsorption. IV. Ladungswechsel einiger Kolloide*. $Fe(OH)_3$ -Sol ist positiv geladen. Wird jedoch frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ mit den Lsgg. von As_4O_6 , H_3BO_3 , Mecon-, Wein- oder Molybdänsäure geschüttelt, so wandelt es sich in ein negativ geladenes Kolloid um. Die durch möglichst geringe Mengen eines Alkalis peptisierten Hydroxyde vom Cu, Al, Cr, Zn u. Co sind infolge der Adsorption von OH^- -Ionen negativ geladen. Ebenso enthalten die ammoniakal. Lsgg. der Hydroxyde vom Cu, Cd, Zn u. Ni infolge der Adsorption von OH^- -Ionen die negativ geladenen Hydroxyde der betreffenden Metalle. Positiv geladenes As_2S_3 kann man durch die Adsorption von Th^{4+} -Ionen gewinnen. Bei Ggw. von Gelatine als Schutzkolloid kann man durch Adsorption von Th^{4+} -, UO_2^{2+} -, Al^{3+} -, Ba^{2+} - u. H^+ -Ionen positiv geladenes Sb_2S_3 darstellen. Ebenso wird durch den Zusatz von Elektrolyten wie $Th(NO_3)_4$, $UO_2(NO_3)_2$, $KAl(SO_4)_2$, $BaCl_2$, HCl u. $FeCl_3$ die Umkehrung der Ladung des Sb_2S_3 bewirkt. Da die Umkehrung der Ladung stets auf die Adsorption von Ionen zurückzuführen ist, können auch einwertige Ionen, wenn sie nur in hinreichendem Umfang adsorbiert werden, diese Umkehrung bewirken. Die Blaufärbung der ammoniakal. Lsgg. von Cu-Salzen, der Fehlingschen Lsg., der Lsg. von $Cu(OH)_2$ in Alkalien u. in deren Gemischen mit Glycerin oder Zucker rührt wahrscheinlich von peptisiertem, negativ geladenem $Cu(OH)_2$ her. $Fe(OH)_3$ ist ein gutes Absorbens für Fe^{3+} -Salze. Die Adsorption des bas. Bestandteils von Salzen durch hydratisiertes MnO_2 kann vielleicht zur Deutung des Säuregehaltes des Ackerbodens herangezogen werden. (Journ. Physical. Chem. 27. 376—83. Allahabad (Indien). Univ.) BÖTTGER.

S. C. Bradford, *Über die Molekulartheorie der Lösungen*. Vf. betrachtet den Lösungsvorgang unter Rücksichtnahme auf die zwischen den Mol. des Lösungsm. u. des gel. Stoffes gegenseitig herrschenden Kräfte (Kohäsions- u. Adhäsionskräfte, Oberflächenspannung). Er gelangt zur Aufstellung einer Beziehung zwischen Ober-

flächenspannungen u. Gefrierpunktserniedrigungen einiger Lsgg., die sich an angeführten Beispielen zahlenmäßig im wesentlichen bestätigen läßt.

Die Oberflächenspannung eines festen Stoffes wird nach Verbringen desselben in ein Lösungsm. infolge der, von der umgebenden Fl. ausgeübten Attraktionskräfte erniedrigt; ein Bruchteil seiner Einzelteilchen vermag das so geschwächte Oberflächenfeld zu durchdringen u. infolge teilweiser Wiederanlagerung stellt sich

ein stationärer Zustand ein, der durch Gleichung $n_a = n_b \cdot e^{-\frac{s^2}{a^2}}$ bestimmt ist (n_a bzw. n_b = Teilchenzahl in Raumeinheit der fl. bzw. festen Phase, a = wahrscheinlichste Teilchengeschwindigkeit, s = Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche des festen Stoffes, die eben ein Teilchen zum Durchtritt befähigt). Umgekehrtes gilt für auskristallisierende Lsg., hierbei noch BROWN'sche Bewegung zu berücksichtigen. Bei Molekularkohäsion gel. Stoffes $>$ Molekularkohäsion des Lösungsm. (Normalfall) steigt Löslichkeit mit ersterer, im umgekehrten Fall (organ. Verb.) überwiegt Adhäsion zwischen Lösungsm. u. gel. Stoff die Kohäsion des letzteren und, da erstere mit Kohäsion des Lösungsm. ansteigt, wächst auch Löslichkeit mit dieser. Messungen TRAUBES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 86; C. 1909. I. 243) ziehen nur Adhäsion beider Komponenten, geschätzt aus Oberflächenspannungsveränderungen, in Betracht, Vf. berücksichtigt aber alle erwähnten Faktoren u. kann so alle Lösungsvorgänge (von festen, fl. gasförmigen Stoffen) einbeziehen. Abweichungen nur zu erwarten, falls Kraftfelder der Einzelteilchen durch Annäherung der Teilchen der andern Art verzerrt werden. Hieraus Anhaltspunkte für Löslichkeit, Hydratationsgrad, Lösungswärme, Mol.-Vol. u. Kompressibilität. Auch Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, elektr. Leitfähigkeit (osmot. Druck) von molekularen Kraftfeldern mit abhängig. Ersetzung von Fl.-Teilchen durch Teilchen gel. Stoffes ändert nichts an mittlerer kinet. Energie, jedoch den von molekularen Attraktionskräften herrührenden „Binnendruck“ der Fl. Osmot. Druck an halbdurchlässiger, Lsg. vom Lösungsm. scheidender Wand entsteht einerseits durch beiderseits verschiedene Anzahl der mit gleicher kinet. Energie auftreffenden Fl.-Moleküle, andererseits durch den gegenüber dem Lösungsm. geänderten Binnendruck der Lsg., z. B. bei stärkerem Attraktionsfeld der Mol. des gel. Stoffes als dem der Mol. des Lösungsm. wird erhöhte innere Anziehung die Diffusion des Lösungsm. in die Lsg., somit auch deren osmot. Druck erhöhen. Letzterer somit

$$\pi = \frac{RT}{v-b} + \Phi(v); \text{ erstes Glied rührt von kinet. Energie der Teilchen, zweites}$$

von Molekularattraktion her. Ähnliche Überlegungen haben WO. OSTWALD und MÜNDLER angestellt (Kolloid-Ztschr. 24. 7; C. 1919. I. 787) ebenso KLEEMANN („Eine kinet. Theorie der Gase und Flüssigkeiten“ [1920], 202). Auch Gefrierpunktserniedrigungen ergeben sich aus 2 Summanden: 1. dem gemäß der

$$\text{VAN THOFF'schen Formel } D = \frac{0,02 T^2}{L} \text{ wirkenden Einfluß des gel. Stoffes (gleiches}$$

molekulares Kraftfeld für diesen wie für das Lösungsm. angenommen), 2. dem durch Änderung des Binnendrucks der Lsg. erzeugten Effekt. Bei organ. Verb. wiegt der erste Faktor vor, dagegen zeigen wss. Lsgg. vieler anorgan. Salze bereits durch Oberflächenspannungserhöhung Änderung des Binnendrucks an; es ist somit (Depression des Eispunktes durch Druck!) größere als normale Gefrierpunktserniedrigung beobachtbar. Komplikationen infolge Assoziation der gel. Mol. u. Verringerung der Zahl der freibeweglichen Teilchen, sowie durch Verzerrungen der molekularen Kraftfelder möglich; dennoch zeigt sich Annahme des Bestehens eines konstanten Verhältnisses zwischen Erhöhung der Oberflächenspannung u. Gefrierpunktserniedrigung als bestätigt. Es zeigt sich für die Lsgg. vieler anorgan. Salze dieses Verhältnis als nahe 0,64. Der physikal. Sinn dieser Zahl dürfte darin liegen, daß

die Oberflächenspannung einer Fl. proportional deren Binnendruck ist; nach WALDENS (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 385; C. 1909. II. 90) Angaben errechnet sich für eine Zunahme des Binnendruckes um $\delta\sigma$ Dyn/cm eine Abweichung der Gefrierpunktserniedrigung vom normalen Wert von $0,64 \cdot \delta\sigma^\circ$. Die Übereinstimmung beider Zahlenwerte ist bemerkenswert, u. die Bestätigung des engen Zusammenhangs zwischen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigungen vom VAN'T HOFF'schen Wert u. Änderungen des Binnendruckes ist erbracht. (Philos. Magazine [6] 44. 897—904. 1922. South Kensington, London, The Science Museum.) FRANKENB.

Silvio Magrini, *Polarisationsversuche mit Drehstromelektrolyse*. Bringt man einen Hg-Tropfen in eine verd. Lsg. eines nichtoxydierenden Elektrolyten, die man mittels zweier Platindrahtelektroden elektrolysiert, so beobachtet man Formveränderungen, Bewegung u. unter Umständen Teilung des Tropfens, welche Verss. von Vf. erweitert werden, indem er zwei oder drei Phasen von dreiphasigem Wechselstrom anlegt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 499—504. Ferrara.) W. A. ROTH.

E. Doumer, *Die Ionisation des Wassers in den Lösungen von Elektrolyten*. Das bei der Elektrolyse von HCl anod. entstehende Cl_2 ist stets O_2 -haltig, während das bei der Elektrolyse der Lsgg. von Chloriden entweichende Gas sauerstofffrei ist. Vf. hält die Entstehung des O_2 im ersten Fall nicht für einen sekundären, sondern für einen primären, in dem Vorhandensein der Ionen das W. begründeten Vorgang u. führt als Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme die Beobachtung an, daß Anoden aus den angreifbaren Metallen Ag u. Hg beim Stromdurchgang zunächst braun bzw. dunkelgrau u. dann erst weiß werden. Aus seinen Messungen gelangt er zu dem Ergebnis, daß die Anzahl der dissoziierten Moll. W. sich zu derjenigen der ionisierten HCl-Moll. wie 0,662 : 0,338 verhält, also doppelt so groß ist wie diejenige der letzteren. Dasselbe Ergebnis erhält er bei einem zweiten Meßverf., u. er ist daher der Ansicht, daß die Best. der Überführungszahlen nach dem Hittorf'schen Verf. keine richtigen Resultate liefern kann, weil es diese weitgehende Dissoziation des W. nicht berücksichtigt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 49—55.) BÖTTGER.

Allen Garrison, *Eine Bestimmung der absoluten Potentiale einzelner Elektroden*. Bei der Unters. des Austausches strahlender chem. u. elektr. Energie bei den Elektroden der sogenannten „photovoltaischen Zellen“ hat es sich als notwendig erwiesen, die absoluten Elektrodenpotentiale zu kennen. Vf. nimmt an, 1. daß die mechan. Kraft auf eine im Elektrolyten suspendierte Substanz auf eine Änderung im suspendierten System zurückzuführen ist; 2. daß im Elektrolyten eine elektr. Kraft wirkt, durch deren Ladungssinn die Richtung der mechan. Kraft bestimmt wird; 3. daß im Bezug auf den Elektrolyten keine Ladung oder Potentialdifferenz vorhanden ist, wenn im elektr. Felde keine mechan. Kraft vorhanden ist. Vf. bestimmt das absolute Potential einer konstanten Elektrode dadurch, daß er eine leichte Metallnadel mit Hilfe eines leitenden Fadens in einem Elektrolyten aufhängt, dessen Konz. an Metallionen so gewählt ist, daß sich keine elektr. Doppelschicht auf ihrer Oberfläche bildet. Die isoelekt. Bedingung wird durch die Abwesenheit jedweder mechan. Kraft bei Ggw. eines elektr. Feldes im Elektrolyten angezeigt. Das Potential der Nadel wird zur gleichen Zeit mit dem einer Standard-Halbelektrode verglichen u. so die EK. unter Vernachlässigung oder berechneter Eliminierung der fl. Zwischenschicht gewonnen.

Die Verss. zeigen, daß das Potential der Nadel die im Elektrolyten aufgehängt u. einer elektr. Kraft unterworfen ist, direkt von der Stärke dieser Kraft abhängt. Als Ursache der Abhängigkeit stellt sich der Polarisationsunterschied kathod. u. anod. Vorgänge bei der Nadel heraus. Bei Benutzung einer Ag-Nadel an ihrem isoelekt. Punkt als Nullelektrode erhält Vf. als absolutes Elektrodenpotential der 0,1 n-Kalomelektrode bei 25° Werte für die EK. zwischen — 0,20 u. — 0,10 Volt.

Dadurch werden die früheren Messungen BILLITZERS (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 638; C. 1902. II. 872 u. Ann. der Physik [4] 11. 902 [1903]) bestätigt u. die Einwände gegen BILLITZERS Wert — 0,13 Volt widerlegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 37—44. Houston [Texas].)

LINDNER.

J. E. Verschaffelt, *Die Polarisation der Elektroden*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 764; C. 1923. I. 1382.) Nach den vom Vf. abgeleiteten Formeln ist der Ionentransport z. T. elektr., z. T. mech. u. rührt die Potentialdifferenz z. T. vom elektr. Widerstand, z. T. von der Konzentrationsdifferenz her. Ein stationärer Zustand kann sich nur in einer Metallsalzlsg. zwischen Elektroden aus demselben Metall einstellen. Bei wirklicher Elektrolyse ist ein stationärer Zustand unmöglich, von schwer zu realisierenden Ausnahmefällen abgesehen. Ein solcher Fall wäre der folgende: eine Lsg. von konstanter Konz. wird durch zwei poröse Wände in 3 Kompartimente geteilt, die beiden äußeren, die die Elektroden enthalten, werden gerührt: aus der sich einstellenden Potentialdifferenz u. der Dicke der mittleren Schicht könnte man das Leitvermögen der Lsg. ableiten. An den Elektroden würden sich Grenzschichten herausbilden, in denen die Rührung unwirksam ist. — Es werden Formeln abgeleitet für den Zusammenhang zwischen der EK. und der Stromdichte, doch entziehen sich die Formeln und ihre Ableitung einer kurzen Wiedergabe. Die Tendenz zur B. eines Grenzstromes dürfte nur bei EKK. zu bemerken sein, die weit größer sind als die gewöhnlich benutzten; in der Tat hat man solche bei Elektrolysen niemals beobachtet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 332—36. Harlem.)

W. A. ROTH.

A. H. W. Aten, *Über den Verlauf der Stromstärke-Spannungskurven bei der Elektrolyse* (vgl. vorst. Ref.). Der Vf. wendet die bekannten Nernstschen Anschauungen u. die von VERSCHAFFELT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 764; C. 1923. I. 1382) abgeleiteten Formeln auf verschiedene Arten von Elektrolyse, wie sie in der Praxis vorkommen, an: es handelt sich stets um Elektrolyse bei Ggw. eines indifferenten Elektrolyten (KCl bei Ggw. von $KClO_3$, $CuSO_4$ bei Ggw. von H_2SO_4 , $NiSO_4$ bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$, $AgNO_3$ bei Ggw. von KNO_3 u. dgl.). Die rein rechner. Ergebnisse werden in Stromstärke-Spannungskurven aufgezeichnet. Eine kurze Wiedergabe ist unmöglich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 337—54. Amsterdam, Univ.)

W. A. ROTH.

Hermann Hunkel, *Temperatur, Licht- und Elektronenemission wechselstromgeglühter Wolframdrähte*. Es wird der Temperaturverlauf in wechselstromdurchflossenen W-Drähten im Hochvakuum aus dem Verlauf der Licht- u. Elektronenemission bestimmt. Zugleich mit der Strom- u. Spannungskurve wurde die synchrone Lichtphase photograph. registriert. Die Auswertung der photograph. Platten ergab die Lichtemissionskurve (unter Zuhilfenahme der charakterist. Schwärzungskurve u. des Schwarzschildschen Schwärzungsgesetzes) u. aus dieser die Temperaturkurve. Ferner wurde aus den Strom- u. Spannungswerten die Charakteristik des Glühdrahtes [$i = f(e)$] berechnet. Aus der Art der Krümmung der Charakteristik ließen sich dann die Lagen der ausgezeichneten Widerstands- bzw. Temperaturwerte ermitteln, welche mit den Maximal- u. Minimalwerten der Temperaturkurve übereinstimmen. Es ergab sich allgemein eine sinusförmige Temperaturkurve, die in der Phase um $\pi/4$ gegen die Leistungskurve des Heizstromes wechselnd verschoben ist. Änderungen der Fadendicke u. Frequenz blieben unter diesen Versuchsbedingungen ohne meßbaren Einfluß. Die Resultate stehen in Einklang mit früheren Arbeiten von EBELING (Ann. der Physik [4] 27. 391. [1908]) u. CORBINO (Physikal. Ztschr. 13. 375; C. 1912. I. 1964), wo der Temperaturverlauf der Drähte aus den Widerstandsschwankungen ermittelt wurde. (Physikal. Ztschr. 24. 252—57. Göttingen.)

BECKER.

H. B. Wahlin, *Die Elektronenbewegung in Kohlenoxyd*. Infolge des elektro-

negativen Charakters des Sauerstoffs war zu erwarten, daß CO eine beträchtliche Affinität zu Elektronen zeigen würde. Die schon früher (Physical Review 19. 173 [1922]) erhaltenen u. jetzt bestätigten hohen Werte für die Beweglichkeit zeigten, daß in reinem CO photoelektr. aus Messingplatten in Freiheit gesetzte Elektronen frei bleiben, d. h. sehr hohe Beweglichkeit zeigen. Die Elektronenbeweglichkeit wurde als Funktion der Feldstärke u. des Drucks untersucht, u. die Ergebnisse legen nahe, daß 1. die mittlere Weglänge eines Elektrons unabhängig von der Feldstärke ist u. daß 2. die Zusammenstöße von Elektronen mit CO -Molekülen sehr unelast. sind. (Physical Review 21. 517—24. Madison [Wisconsin], Univ.)

BEHRLE.

J. H. Jones, *Die kinetische Energie der von einem heißen Wolframdraht emittierten Elektronen*. Der in einem Vakuum von weniger als 10^{-8} mm Hg elektr. erhitzte Wolframdraht ist als ein Arm einer Wheatstonebrücke geschaltet. Über genaue Berücksichtigung experimenteller Schwierigkeiten ist im Original nachzulesen. Die Hauptursache von Irrtümern liegt in der Schwierigkeit genauer Messungen der entstehenden kleinen Ströme u. der Temp., z. B. einem Heizstrom von 1,54 Amp. entsprach ein Thermionenstrom von $21,6 \times 10^{-9}$ Amp., einem Heizstrom von 1,30 Amp. ein Elektronenstrom von $2,5 \times 10^{-9}$ Amp. Sekundäreffekte rühren wahrscheinlich von Verunreinigungen der erhitzten Oberflächen her insbesondere durch Ggw. von Wasserdampf, was die scheinbare Energie der emittierten Elektronen bis zu 20% erhöhen kann. — Werden die störenden Einflüsse entsprechend berücksichtigt, so stimmt die Verteilung der Energie mit der durch das Maxwell'sche Gesetz geforderten überein. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 102. 734—51.)

BEHRLE.

R. W. Roberts, J. H. Smith und S. S. Richardson, *Magnetische Rotationsdispersion einiger paramagnetischer Lösungen*. Für die D-Linie ist die von Fe^{++} -Salzen bewirkte Drehung der Polarisationsenebene des Lichts im Magnetfeld negativ, die durch Salzsgg. der stark magnet. Elemente Co u. Ni bewirkte positiv. Dies gilt nicht mehr für das ultraviolette Gebiet, in dem $CoSO_4$ stark negativ dreht. An der Grenze der Absorptionskante (zwischen sichtbarem u. ultraviolettem Gebiet) ist dessen Drehung noch positiv, von der kurzwelligen Grenze ab tritt sie negativ auf u. bleibt so bis zum Eintritt völliger Absorption (ab etwa 3000 Å.). Das Co-Atom zeigt im Chlorid, Sulfat u. Acetat die Fähigkeit zu negativer Drehung, jedoch von geringerem Betrag als das Fe-Atom. Das Verschwinden dieses Effektes auf Seite der kleineren Frequenzen vielleicht im vorwiegenden Einfluß der durch die (SO_4) , Cl , (CH_3COO) -Ionen bewirkten positiven Drehung begründet (je höher dispergierend das Anion, um so kleiner der negative Gesamteffekt im Ultraviolett). Für Ni bleibt im ganzen durchgemessenen Bereich die Drehung positiv, wächst aber im Ultraviolett nicht so stark an, wie dies für diamagnet. Substanzen gilt. (Philos. Magazine [6] 44. 912—15. 1922. Liverpool, Univ.)

FRANKENBURGER.

O. von Auwers, *Magnetismus und Atombau*. Gemeinverständliche Darstellung der neueren Theorien des Dia-, Para- u. Ferromagnetismus, namentlich des letzteren, u. ihren Zusammenhang mit dem Atombau. (Umschau 27. 225—28.) BÖTTGER.

J. R. Ashworth, *Die Beziehung zwischen den kritischen Konstanten und der wahren spezifischen Wärme von ferromagnetischen Substanzen*. Von den 3 krit. Konstanten eines Magneten kann das krit. Feld aus der krit. Temp. u. der krit. Intensität errechnet werden. Die betreffenden Werte stehen für Fe, Co u. Ni im Verhältnis 1 : 2 : 3. Sie sind also umgekehrt proportional den wahren spez. Wärmen dieser Substanzen bei deren krit. Temp. u. das Prod. aus krit. Feld u. wahrer spezif. Wärme muß also eine Konstante sein, für Fe u. Ni 0,0225, für Co 0,023. Das krit. Feld ist gleich $\Theta/8I_0$ (Θ = absol. krit. Temp.; I_0 = maximale Magnetisierungsintensität), wonach die wahre spezif. Wärme mit Θ/I_0 multipliziert

$0,0225 \times 8 = 0,18$ ergibt. Diese Zahl ist nun angenähert fünfmal die Energie pro Temp.-Einheit für einen Freiheitsgrad, berechnet aus der Gaskonstante R u. dem At.-Gew., was darauf schließen läßt, daß die spezif. Wärme bei der krit. Temp. fünf Freiheitsgraden entspricht. Da die Rechnung für die spez. Wärme bei Luft-temp. zu 3 Freiheitsgraden führt, müssen bei der krit. Temp. 2 weitere Freiheitsgrade erworben sein, was einem schon auf anderem Wege (vgl. Nature 110. 10. [1922]) gefundenen Schluß entspricht. (Nature 111. 773—74. Rochdale.) BEHRLE.

R. W. Wood und Alexander Ellett, *Der Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung*. Vff. untersuchten die durch die 2536 Linie des Hg-Bogens angeregte Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes in einem schwachen magnet. Feld, wenn der elektr. Vektor des erregenden Lichtes parallel und senkrecht zum einfallenden Strahl stand. Es zeigte sich dabei nur eine sehr starke Polarisation der Resonanzstrahlung, wenn die Kraftlinien des magnet. Feldes parallel zu dem elektr. Vektor des anregenden Lichtes waren. Die besten Resultate wurden erzielt (etwa 90% der Resonanzstrahlung waren polarisiert), wenn das Quarzgefäß mit dem angeregten Hg-Dampf mittels einer Kältemischung gekühlt wurde. Schwächere Effekte wurden mittels eines Quarzkeils, eines Quarzdoppelprismas u. eines Babinetschen Kompensators gemessen. Steht der Vektor des Magnetfeldes genau parallel dem Vektor des anregenden Lichtes, so vermag das Feld eine bedeutende Verstärkung des Polarisationseffektes hervorzurufen. Andererseits genügen sehr schwache magnet. Felder von weniger als ein Gauss, dessen Kraftlinien in entgegengesetzter Richtung stehen, um die Polarisation zu zerstören. Analoge Verss. wurden an Na-Dampf vorgenommen, nur zeigt dieser bei den günstigsten Versuchsbedingungen nur eine Polarisation der Resonanzstrahlung von 25—30%. Als anregendes Licht wurde hier eine H₂-Röhre verwendet, in welcher die höheren Glieder der Balmerreihe angeregt wurden. Das Pyrexglasgefäß mit dem Na-Dampf wurde auf 180° geheizt. Im Gegensatz zu den polarisierten Resonanzstrahlen, des Hg-Dampfes, vermag, bei günstiger Stellung des Feldes, eine Zunahme der Feldstärke keine Zunahme des Polarisationseffektes der Resonanzstrahlung des Na-Dampfes zu bewirken. Stand der elektr. Vektor des Lichtes horizontal u. wurde ein Feld angelegt, dessen Vektor ebenfalls horizontal war, so war eine starke Polarisation zu beobachten. Wurde das Feld um 90° gedreht, so blieb der Effekt konstant. Es hatte sich jedoch der elektr. Vektor mit dem Feld mitgedreht, so daß in beiden Stellungen beide Vektoren einander parallel waren. Wurde das Feld nur um 90° gedreht, so war die Polarisation zerstört. Nach Darwin ist diese Tatsache aus der Zirkularpolarisation des anregenden Lichtes zu erklären. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 103. 396—403.) BECKER.

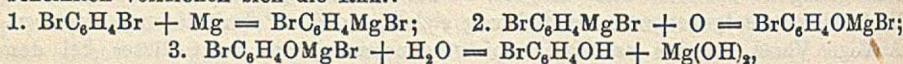
Harry Schmidt, *Zur Frage der korpuskularen Phosphoreszenz*. Vorläufige Mitteilung. Zur Unters. der korpuskularen Phosphoreszenz (vgl. VOLMER, Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1086; C. 1913. I. 495) dient ein App., dessen Abbildung u. Beschreibung im Original nachzulesen ist. — Die Fähigkeit zu korpuskularer Phosphoreszenz kommt sämtlichen Alkali- und Erdalkalisulfaten zu. Durch Feuchtigkeitsgehalt wird der Effekt derart beeinflußt, daß die Intensität der Strahlung anfangs größer ist, aber schneller abklingt. Die Abklingungskurven erinnern an die phosphoreszierender Substanzen. (Wissensch. u. Ind. 1. 2—5. 1922.) JUNG.

B. Gudden und B. Pohl, *Eine Phosphoreszenzbeobachtung am Röntgenschirm*. Auf Grund von Beobachtungen, die FRIK in der 1. medicin. Klinik in Berlin gemacht hatte, prüfen Vff. die Nachleuchterscheinungen, welche mit Bleiglasplatten abgedeckte „Ossal“- u. „Astral“-Röntgenschirme — beides bas. Zn-Silicate — zeigen, wenn die Glasplatte mit einem trockenen Finger oder mit Lederhandschuhen überstrichen bzw. wenn sie angehaucht wird. Es handelt sich um die bereits aufgefundene Ausleuchtung der Phosphoreszenz durch elektr. Felder (vgl. F. SCHMIDT,

Ann. d. Physik [4] 70. 161; C. 1923. III. 717). Vf. zeigen, daß in dem Schirm eine große Lichtsumme aufgespeichert ist und daß die Rückkehr der Elektronen sich durch gesteigerte therm. Molekularbewegung (Erwärmen auf 100°) oder durch elektr. Felder erzwingen läßt. Der Schirm bleibt dunkel, wenn die Lichtsumme vorher durch einige Min. lange Beheizung ausgetrieben wird. (Naturwissenschaften II. 340. Göttingen.)

LINDNER.

W. V. Evans und R. T. Dufford, *Luminescenz von Verbindungen, die durch die Einwirkung von Magnesium auf p-Dibrombenzol und verwandte Verbindungen gebildet werden*. Die Lsg., die durch die Einw. von Mg auf die äth. Lsg. von p-Dibrombenzol entsteht (23,6 g werden in einer mit dem Rückflußkühler verbundenen Flasche mit 2,4 g Mg u. 130 ccm trockenem Ä. gemischt, worauf die Rk. von selbst beginnt, falls J₂ als Katalysator benutzt wird) zeigt, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, starke *Chemiluminescenz*, die man bei Tage beobachten kann, wenn die Lsg. aus einer Spitze herabtropft oder wenn sie aus einem Gefäß ausgegossen wird. Andere Gase außer Luft u. O₂ (N₂, CO₂, H₂, SO₂) rufen beim Durchleiten durch die Lsg. keine Luminescenz hervor; die Ggw. von Feuchtigkeit ist auf die Wrkg. von Luft oder O₂ ohne Einfluß. Die Krystalle, welche sich beim längeren Stehen der äth. Lsg. bei Luftabschluß ausscheiden, sind an der Luft ebenfalls luminescent, bedecken sich aber bald mit Prodd. der Oxydation u. der hydrolyt. Spaltung. Zusatz von H₂O₂ ruft eine weit schwächere Luminescenz hervor. Wahrscheinlich vollziehen sich die Rkk.:



von denen die zweite die Ursache der Luminescenz ist. Beim Luminescenzspektrum des p-BrC₆H₄MgCl wurde unter Anwendung von Lichtfiltern gefunden, daß es zwischen 5300 u. 3500 Å. liegt. Die Oxydationsprodd. des p-BrC₆H₄MgCl zeigen starke Fluorescenz, von der sich zwei Typen mit deutlich verschiedenen Spektren unterscheiden lassen; sie rühren von verschiedenen Oxydationsprodd. her. Das Spektrum des grünen Fluorescenzlichts zeigt eine einzige breite Bande, die sich vom Blauviolett bis fast zum Gelb erstreckt; das zweite von blauem Fluorescenzlicht hervorgebrachte Spektrum läßt 3 getrennte enge Banden erkennen, von denen keine mit dem Maximum der grünen Bande zusammenfällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 278—85. Evanston [Ill.].)

BÖTTGER.

J. H. J. Poole, *Die Änderung der photoelektrischen Empfindlichkeit einer Kaliumferrocyanidlösung mit der Konzentration*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 42. 339; C. 1922. III. 101.) Vf. beobachtete, daß eine wss. Lsg. von K₄Fe(CN)₆ bei Belichtung mit dem Kohlebogen einen deutlichen photoelektr. Effekt zeigte. Die Unters. der Abhängigkeit des Effekts von der Konz. konnte Aufklärung über den Ursprung des Photoelektrons geben, ob es im einzelnen von dem positiven, dem negativen Ion oder dem undissoziierten Molekül herrührt. Im Falle der Ionen sollte man bei wachsender Konz. eine Verminderung des Effekts erwarten, im Falle des undissoziierten Mol. eine Erhöhung. Ist überhaupt eine einzelne Molekülgattung allein photoelektr. wirksam, so sollte man eine einfache lineare Beziehung zur Konz. finden. Als genügend konstante Lichtquelle im Ultraviolett wurde ein Hg-Bogen in Quarzhülle benutzt. Der Elektronenstrom der Lsg. wurde mittels Dolezalekschen Quadrantelektrometers in Verb. mit einer besonders konstruierten Ionisationskammer gemessen. Bei der getroffenen Anordnung kommt die Lsg. nur mit Glas u. Pt in Berührung, u. es werden dadurch alle Effekte eliminiert, die von einer Wechselwrkg. der Lsg. mit dem Gefäß herrühren könnten. Auch läßt sich das Gefäß mit der Lsg. sehr leicht aus der Ionisationskammer entfernen, wenn man sie auswechseln will. Dies ist sehr wünschenswert, weil man mit Schwankungen der Lichtintensität zu rechnen hat. Der Austritt der Elektronen aus der Lsg. wurde

durch ein beschleunigendes Feld erleichtert. Um sicher zu stellen, daß die Photoelektronen wirklich von der Lsg. u. nicht dem Gefäß ausgehen, wurde das Licht auf den mittleren Teil der Oberfläche der Lsg. konzentriert. Es wurde auch ein Leerversuch mit Wasserfüllung gemacht. Die Lsg. wurde sorgfältig filtriert, weil Staub die Aktivität stark erhöht. Während einer Versuchsreihe wurde zur Kontrolle der Konstanz der Lichtquelle die Aktivität der höchst konz. Lsg. des öfteren gemessen u. die Versuchsreihe verworfen, wenn die Intensitätsschwankungen mehr als 4% betragen. Die stärksten Lsgg. liefern einen Elektronenstrom von $5 \cdot 10^5$ Elektronen per Sekunde. Wird nur eine Molekülschicht angeregt, so emittiert nur je eines von 10^7 Molekülen in der Sekunde ein Elektron. Die Kurve Aktivitätskonz. zeigt für niedrige Konz. einen linearen Verlauf, um für höhere konvex gegen die Konzentrationsachse zu werden. Aus verschiedenen theoret. Gründen neigt Vf. dazu, die Aktivität dem negativen Ion zuzuschreiben. Die relative Zunahme der Aktivität in höher konz. Lsgg. kann nicht durch Eigentümlichkeiten der Reichweite des Elektrons oder durch Zunahme der Zahl der undissoziierten Moleküle erklärt werden. Vielmehr dürfte sie auf eine Assoziation der gel. Substanz in höher konz. Lsgg. zurückzuführen sein, da diese Assoziation sie dem stärker photoelektr. festen Aggregatzustand annähert. (Philos. Magazine [6] 45. 895—906. Dublin, Trinity Coll.) BYK.

Allen G. Shenstone, *Die Wirkung des Stroms auf die photoelektrische Empfindlichkeit von Metallen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 41. 916; C. 1922. I. 625.) Der vom Vf. früher bemerkte Einfluß wurde bei anderen Metallen als Bi untersucht. Die experimentelle Anordnung ist dadurch ein wenig verändert, daß mittels einer kon. Elektrodenform ein breiterer Lichtstrahl das Metall traf u. daß hierdurch zugleich die Glaswände gegen Aufladung geschützt wurden. Mittels einer Diffusionspumpe wurde der Druck unterhalb des mit einem MC LEOD meßbaren Vakuums gehalten. Die früher geäußerte Meinung, daß beim Bi der Effekt ein solcher der Orientierung sein könnte, wurde dadurch widerlegt, daß er nicht nur bei geschmolzenem Bi, sondern auch an großen Bi-Kristallen auftritt. Ein Konstantan-Cu-Thermoelement zeigte, daß eine Erhöhung des photoelektr. Stroms um 16% einer Temperaturerhöhung um weniger als 5° entsprach, wonach es sehr unwahrscheinlich ist, daß die beobachteten Veränderungen des Photostroms auf Temperaturänderungen zurückzuführen sind. Andererseits beeinflussen Temperaturveränderungen des Bi ohne gleichzeitigen elektr. Strom die photoelektr. Empfindlichkeit nur sehr wenig. Bei Cu waren die Resultate besser reproduzierbar als bei Bi. Hier hat der Photoeffekt für einen bestimmten Plattenstrom ein Maximum. Die Reproduzierbarkeit wurde durch Benutzung von Metallfilmen, die durch Verdampfung von einer heißen Elektrode aus im Vakuum erzeugt waren, erhöht. Cu, Ni, Au u. Ag ließen sich in dieser Weise niederschlagen. Das Verh. von Au schloß sich dem von Cu an, dasjenige von Ni u. Ag dem des Bi. Pt, das nicht als Nd. verwendet werden konnte, zeigte einen Wendepunkt in der Kurve Photostrom-Plattenstrom. Wenn auch offenbar die Änderungen der photoelektr. Empfindlichkeit durch Veränderungen des Metalls durch den Plattenstrom zu erklären sind, so kann sich Vf. vorläufig doch noch kein Bild über den Mechanismus dieses Vorganges machen. (Philos. Magazine [6] 45. 918—26.) BYK.

Enoch Karrer, *Rhythmische Ablagerung von niedergeschlagenen Dämpfen.* Läßt man wss. HCl u. wss. NH_3 in Glaszylindern unter einer Glasglocke stehen, so scheidet sich NH_4Cl nur in dem HCl enthaltenden Zylinder oberhalb der Fl. ab u. zwar in Form von Liesegangschen Ringen. Die Zahl der Ringe pro cm Höhe wechselt unregelmäßig, ist jedoch abhängig von der Temp. u. Dichte des Gases. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 951—54. 1922. Cleveland [Ohio].) OHLE.

B. Anorganische Chemie.

J. Duclaux, *Katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensalze*. Vf. weist auf die Arbeiten von BERTALAN (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 95. 328; C. 1920. III. 576) u. BOHNSON (vgl. Journ. Physical Chem. 15. 18; C. 1921. III. 87) hin, die zusammen mit der vorliegenden das Problem dieser Art Katalyse von H_2O_2 erschöpfend behandeln. Titrierte Lsgg. von $FeCl_2$ werden mit Salzsäure u. Perhydrol bekannten Gehalts im Thermostaten bei 25° behandelt. Die Zers. des H_2O_2 wird durch Permanganattitration verfolgt. Die Menge der HCl war mindestens so gewählt, daß „sichtbare“ Hydrolyse der Eisensalze verhindert wurde. Anfangs verläuft die Rk. monomolekular. Von Einfluß ist die $[H^+]$. Die gemäß der Formel: $\log c/c_0 = k(t - t_0)$ berechnete Reaktionskonstante k ist bei konstantem Gehalt an Fe der $[H^+]$ umgekehrt proportional mit der Einschränkung, daß die Acidität zur Verhinderung der Hydrolyse ausreichen muß. $K = k \frac{C_H}{C_{Fe}}$, worin C

Konz. in Grammatomen pro Liter ist. Der Ausdruck ist oberhalb einer bestimmten geringen $[H^+]$ (Hydrolysenverhinderung) konstant. Mittelwert: $K = 0,034$. Bei abnehmender Acidität scheint K gegen Null zu streben. Es zeigt sich, daß $FeCl_2$ einen stärkeren katalyt. Effekt ausübt als $FeSO_4$. In der theoret. Erörterung führt Vf. die Katalyse auf Rkk. zwischen den Fe -Ionen u. denen des H_2O_2 zurück, wobei er voraussetzt, daß H_2O_2 sich wie eine schwache Säure verhält, deren Dissoziation in Ggw. einer starken Säure zurückgeht. Die Reaktionskonstante k muß also der $[H^+]$ umgekehrt proportional sein. Die geringere Wirkung des $FeSO_4$ ist auf schwächere Dissoziation des Sulfats zurückzuführen. Die Ursache der geringeren Aktivität des Fe -Salzes unterhalb einer bestimmten $[H^+]$ ist die eintretende Hydrolyse des $FeCl_2$, die die aktiven Fe -Ionen vermindert. An der Farbe ist die Hydrolyse nicht sofort zu erkennen, da die Gelbfärbung erst nach dem Zusammenballen der Teilchen eintritt. Zur Deutung des Reaktionsmechanismus nimmt Vf. Zwischenverbb. wie Peroxyde oder Eisensäure an, die jedoch nicht zu isolieren sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 961—66. 1922.)

LINDNER.

J. S. Townsend, *Stoßionisation in Helium*. Verss. über Ströme zwischen parallelen Platten in A u. He zeigen, daß die Ionisationsprozesse in einatomigen Gasen ebenso verlaufen wie in mehratomigen. Dieser Befund ist nicht in Übereinstimmung mit den Erfahrungen über Resonanzpotentiale u. Ionisationspotentiale, bei denen die Elektronen von einem heißen Draht ausgehend durch ein Gitter hindurchgehen, das zwei elektr. Felder entgegengesetzter Richtung voneinander trennt. Die letztere Untersuchungsweise ist der der Ventilröhren der drahtlosen Telegraphie ähnlich u. wird deshalb vom Vf. als Ventilmethode bezeichnet. Im Gegensatz zur Theorie zeigen die Stromspannungskurven für Stromübergang zwischen parallelen Platten keine Knicke bei He , das frei von Verunreinigungen ist, sowohl wenn dieses aus einer natürlichen Quelle stammte wie auch wenn es durch Erhitzen von Thorianit gewonnen war. Die früheren Unterss. wurden, da es sich damals um die Berechnung von Fankenpotentialen handelte, mit Spannungen nicht unter 40 bis 50 Volt ausgeführt. Diesmal dagegen wurden zur Best. der Anfangseffekte auch sehr niedrige Potentiale gebraucht, wo die von der negativen Elektrode ausgehenden Elektronen gerade beginnen beschleunigt zu werden u. eine zur Ionisierung durch Stoß von Molekülen ausreichende Energie erreichen. Im Fall des He ist die Steilheit der Stromspannungskurve weit größer, als man nach einem Resonanz- bzw. Ionisationspotential von 21 bzw. 25 Volt erwarten sollte. Es ist deshalb von Interesse, die Ionisationspotentiale neuerdings aus Verss. über Strömung zwischen parallelen Platten zu bestimmen, ohne dabei Hypothesen über die freien Weglängen

der Elektronen oder die Art der Energieverteilung innerhalb gewisser Elektronengruppen einzuführen. Eine ausführliche theoret. Unters. ergibt in diesem Falle ein Ionisationspotential von nur 14 Volt. Als Grund für den Unterschied der Ergebnisse der Verss. mit der Ventilanordnung u. derjenigen mit parallelen Platten vermutet Vf. Strahlungseffekte. Da das Resonanzpotential unter dem Ionisationspotential liegt, ist anzunehmen, daß Stöße, die zur Resonanz führen, häufiger sind als solche, die zur Ionisation führen. (Philos. Magazine [6] 45. 1071—79. Oxford.)

BYK.

J. H. van Vleck, *Das normale Heliumatom und seine Beziehungen zur Quantentheorie*. Krit. Vergleich der bisherigen, auf Grund der Quantenbedingungen konstruierten Modelle des He-Atoms mittels einer Gegenüberstellung der aus der Art ihres Aufbaus u. der Quantentheorie errechneten gegen die empir. ermittelten Werte der Ionisierungsspannungen. Keines der bisherigen Modelle ergibt befriedigende Übereinstimmung. Verss. zur Modifizierung einiger Punkte der Quantentheorie zwecks Überwindung dieser Diskrepanzen, ferner Anwendung einer nicht auf der Quantentheorie beruhenden Berechnungsart der Elektronenbahnen. Berechnung des Energiegehalts eines He-Modells axialer Symmetrie mittels der Quantenbedingungen.

Teil I (nicht mathemat. Charakters) beschäftigt sich mit Schwierigkeiten, die der Aufstellung eines zufriedenstellenden, quantentheoret. begründeten Modells des n. He-Atoms entgegenstehen. Eine Aufzählung der bisher gebrachten Modelle (Bohrsches, Langmuirsches Halbkreis-, Landésches, Langmuirsches Doppelkreismodell) zeigt deren Unzulänglichkeit; es folgt eine eingehende Betrachtung des von E. C. KEMBLE (Philos. Magazine 42. 123; C. 1921. III. 1343) vorgeschlagenen Modells, bei dem die beiden Elektronen in axialer Symmetrie angebracht sind, des einzigen symmetr. Typs, dessen Energie noch nicht berechnet wurde. Als Resultat einer ziemlich mühsamen Berechnung ergibt sich für das Ionisierungspotential dieses Modells ein Wert, der mit dem experimentellen nicht übereinstimmt; die Abweichung übersteigt ein wenig die für das Bohrsche Modell sich ergebende. Ein unsymmetr. aufgebautes Modell mit einzelner Außenelektron kommt wegen des chem. Charakters des He nicht in Betracht. Es erscheint also nicht möglich, ein zufriedenstellendes, symmetr., auf der üblichen Quantentheorie der Atomstruktur beruhendes Modell des He anzugeben. Vf. erörtert die Möglichkeit irgendwelcher Modifikationen an den gebräuchlichen Anschauungen über die Quantenbeziehungen u. das Elektron, die möglicherweise zu einer Lösung des Dilemmas führen könnten. Zwei Anregungen LANGMUIRS betr. eine andere Fassung der Quantenbeziehungen werden kritisiert u. eine völlig empir. Regel zur Feststellung der stationären Zustände vorgeschlagen, die zu den näherungsweise richtigen Energiewerten für das He-Atom, das H₂-Mol. u. das positiv geladene H-Ion führt. Auch werden die Schwierigkeiten einer Modifizierung des zwischen negativen Elektronen geltenden Kraftgesetzes als weitere Möglichkeit einer Erledigung der He-Atomfrage diskutiert. Es folgt eine kurze Darst. der mathemat. Methode, die zur Auffindung der Bahnen im He-Modell Verwendung findet, auf denen die beiden Elektronen mit axialer Symmetrie angeordnet sind. Sie besteht in der Entw. der Störungen als einer Reihe von Kraftgliedern in einer Integrationskonstanten u. ist leicht auf andere Probleme der Dynamik der Atomstruktur anwendbar. Eine einfache Kontrolle für die Genauigkeit dieser Lsgg. liefert das Theorem, daß die Mittelwerte der kinet. u. der halben potentiellen Energie einander gleich sind. Dann wird die Anwendung der Quantenbeziehungen auf die Best. der Energie des He-Modells mit axialer Symmetrie behandelt. Verschiedene Theorien zur Feststellung der stationären Zustände führen übereinstimmend zu den gleichen Werten für die Integrationskon-

stanten. (Philos. Magazine [6] 44. 842—69. 1922. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.)

FRANKENBURGER.

Ronald George Wreyford Norrish und Eric Keightley Rideal, *Die Bedingungen für die Reaktion zwischen Wasserstoff und Schwefel*. I. Mitteilung. *Direkte Vereinigung*. Vf. untersuchen die Rk. zwischen H_2 u. S bei Temp. unterhalb des Kp. des S, indem sie H_2 durch auf konstante Temp. erhitzten S leiten u. den gebildeten H_2S von KOH absorbieren lassen. Es zeigt sich, daß zwei Rkk. nebeneinander vor sich gehen, eine im Gaszustand, welche dem Druck des H_2 proportional verläuft, u. eine von dem H_2 -Druck unabhängige Oberflächenrk. Der Temp.-Koeffizient beträgt für erstere 2,19, für letztere 1,48. Letztere ist direkt proportional der inneren Oberfläche des Gefäßes u. unabhängig von der S-Menge. Die Aktivierungswärmen ergeben sich aus den Temp.-Koeffizienten zu 52,38 cal. für die Gasrk. u. 26,20 cal. für die Oberflächenrk. Das kann dadurch erklärt werden, daß die Aktivierung des S in ein oder 2 Zuständen stattfindet. (Journ. Chem. Soc. London. 123. 696—705. Cambridge.)

JOSEPHY.

Ronald George Wreyford Norrish und Eric Keightley Rideal, *Die Bedingungen für die Reaktion zwischen Wasserstoff und Schwefel*. II. Mitteilung. *Die katalytische Wirkung des Sauerstoffs*. — III. Mitteilung. *Der Mechanismus der Reaktion von Wasserstoff und Schwefel und die Katalyse durch Sauerstoff*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die katalyt. Wrkg. von O_2 auf die Rk. zwischen H_2 u. S_8 hängt sowohl von seiner Konz. als auch von der Temp. ab. Mehr als 10% O_2 im H_2 - O_2 -Gemisch bei 265° u. mehr als 7% bei 285° wirken zerstörend auf die Rk. Vf. nehmen die stark vernichtende Wrkg. in der Gasrk. bei allen Temp. an, die katalyt. Wrkg. dagegen bei tieferen Temp. in der Oberflächenrk. Nach einem Maximum der Katalyse schlägt die Wrkg. in das Gegenteil um, die B. von SO_2 setzt ein u. verläuft proportional der O_2 -Konz. Die Wirkungsweise des O_2 wird durch dessen Adsorption an der Oberfläche des S erklärt. Die Zus. des adsorbierten Gasgemisches im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasatmosphäre wird berechnet u. für verschiedene Konz. in Tabellen angegeben. Für den Mechanismus der Gasrk. kommen folgende Rkk. in Betracht: $S_8 \rightleftharpoons 2S_4$, $S_4 \rightleftharpoons 2S_2$, $S_2 \rightleftharpoons 2S$, $H_2 + S \rightarrow H_2S$, davon verläuft $S_2 \rightleftharpoons 2S$ bei weitem am langsamsten u. bestimmt daher den Temp.-Koeffizienten. Die daraus berechnete Aktivierungswärme 52,34 cal. steht in Übereinstimmung mit der von BUDE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 58. 169; C. 1913. I. 379) bestimmten Dissoziationswärme 50,00 cal. pro g-At. Der krit. Energiezuwachs der Oberflächenrk. entspricht der Sublimation eines Mol. S_2 von der Oberfläche, wobei nur eine Bindung gelöst wird. Die Oberflächenrk. setzt sich zusammen aus der Adsorption, wobei eine der beiden Schwefelbindungen $S = S$ gelöst wird, u. der B. von H_2S , wobei auch die 2. Bindung getrennt wird. Der Temp.-Koeffizient wird durch die erste, langsamere Stufe bestimmt. An Formelbildern wird gezeigt, wie die Lockerung einer Bindung u. die Adsorption von H_2 u. O_2 zu denken sind. (Journ. Chem. Soc. London. 123. 1689—1705. Cambridge.)

JOSEPHY.

A. J. Saxton, *Stoßionisierung von Wasserstoff durch positive H-Ionen geringer Geschwindigkeit*. Vf. will die Bedingungen experimentell erfassen, unter denen Ionisierung eines Gases durch Zusammenstöße mit positiven Ionen erfolgt. Zunächst formuliert er einige Hauptsätze für den Energieumsatz bei der Ionisierung eines „normalen“ Atoms. a) Zur völligen Loslösung eines Elektrons vom Atom, möge sie infolge Elektronenstoßes oder Strahlungsabsorption erfolgen, ist stets ein u. dieselbe Minimalenergie zuzuführen. b) Einzelionisierung kann erfolgen durch 1. Stoß eines Elektrons, 2. Stoß eines positiven Ions, 3. Strahlungsabsorption (photoelektr. Ionisierung), 4. Stoß normaler Atome (therm. Ionisierung). c) Kommt nur einer dieser Energiefaktoren in Betracht, so kann er in einem einzelnen oder in stufen-

weisen Prozessen wirken. d) Es können auch verschiedene der sub b) aufgezählten Faktoren zusammenwirken. — Dann behandelt Vf. die Theorie u. Untersuchungsmethode der Ionisierung durch Stöße positiver Ionen mit Literaturübersicht.

Die Verss. werden so ausgeführt, daß die von einem Wolframdraht emittierten Glühelktronen in H_2 durch Stoßionisierung positive H-Ionen (Kerne) bilden, die nun ihrerseits unter Einfluß eines beschleunigenden Feldes in H_2 niedrigen Drucks auf ihre ionisierende Wrkg. hin studiert werden. Einzelheiten des App. s. Original. — Durch 19 Volt beschleunigte positive Ionen bewirken Ionisierung des H_2 , dessen Druck zwischen 0,005 u. 0,01 mm variierte. Schwierigkeiten bot Ausschalten der vom Glühdraht selbst emittierten positiven Ionen. Messung des Ionisierungsstroms nach LENARD'S Methode mit Gitterpotentialanordnung u. verzögerndem Feld. Beschleunigungspotentiale unterhalb 19 Volt aus experimentellen Gründen nicht verwendbar. Ionisierungsstrom von 3 Faktoren abhängig: Glühtemp., Gasdruck u. dem „Herausholungspotential“, durch das die durch Elektronenstoß entstandenen positiven Ionen vom Ort ihrer Entstehung weggeholt werden. Weitere Verss. mit Verwendung seitlicher Elektroden sprechen für Entstehung einer positiven Raumladung in der Ionisierungskammer. Mit Hilfe einer 2. Vers.-Anordnung wird ein deutlicher Beleg für Ionisierung durch positive Ionen, die ein beschleunigendes Feld von etwa 18 Volt passiert haben, erbracht. Größe der erfolgten Ionisierung wächst mit Zahl der positiven „Stoßionen“. Stärkeverhältnis des Stroms der erzeugten zu den erzeugenden Ionen etwa 1 : 130. Somit scheint von etwa 130 in die Ionisierungskammer eintretenden positiven Ionen nur eines ein H_2 -Mol. zu ionisieren, während durch das gleiche Feld bei gleichem Gasdruck beschleunigte Elektronen etwa 1 Gasion pro 1 Elektron liefern. Hauptteil der Energie der positiven Ionen scheint in nicht zur Ionisierung führenden Zusammenstößen verbraucht zu werden. (Philos. Magazine [6] 44. 809—23. 1922. Sheffield, Univ.) FRANKENBURG.

Georg Claude, *Die Darstellung von Wasserstoff durch teilweise Verflüssigung von Wassergas und Koksofengas.* (Trans. Faraday Soc. 18. 219—23. 1922. Paris. — C. 1923. II. 237.) RÜHLE.

Cosmo Johns, *Eine Bemerkung über die Wichtigkeit der Untersuchung des Krystallgefüges und der Eigenschaften der Metalle bei niederen Temperaturen.* Das Gefüge u. die Eigenschaften der Metalle ändern sich wesentlich mit der Temp., insbesondere bei niedrigen Temp. Es sind noch eingehende Unterss. hierüber, die sich über ein weites Temperaturintervall zu erstrecken haben, erforderlich, um diese Zusammenhänge festzustellen, auch hinsichtlich ihrer Beziehungen zur Atomzahl der Metalle. (Trans. Faraday Soc. 18. 262—63. 1922.) RÜHLE.

M. Knobel, *Die Aktivität der Ionen des Kaliumhydroxydes in wässriger Lösung.* Vf. revidiert die Messungen CHOWS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 488; C. 1920. III. 301), welche er für unzuverlässig hält. Er bedient sich des u. a. von MACINNES u. BEATTIE (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1117; C. 1920. III. 870) beim LiCl benutzten Verf. Die gemessenen Ketten sind vom Typ $H_2/KOH(c_1)/KHg/KHg/KOH(c_2)/H_2$. Zur Berechnung dient die Gleichung: $E_1 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 \cdot C_1}{\alpha_2 \cdot C_2}$. E_1 ist die E_K , $R = 8,316$, $T = 298,1^\circ$ u. $F = 96500$, C_1 u. C_2 sind die KOH Konz. in den beiden Lsgg. pro 1000 g W., α_1 u. α_2 die Aktivitätskoeffizienten. Es ist wichtig, jede Spur Luft auszuschalten, da O_2 mit dem K des Amalgams reagiert u. seine Konz. herabsetzt, bzw. die der Lsg. vermehrt. Die Messungen werden bei 25° für KOH-Konz. von 3-n. bis 0,001-n. ausgeführt u. die Aktivitätskoeffizienten der Ionen, sowie die freie Energie der Verd. zwischen den verschiedenen Konz. berechnet u. tabellar. festgestellt. Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen sind für 3-n. KOH-Lsg. 1,136, sinken bis zum Minimum für 0,42-n. KOH-Lsg. (für 1-n. Lsg. 0,775; für 0,3-n. Lsg. 0,748), um dann wieder bis 0,989 für 0,001-n. KOH-Lsg. an-

zusteigen. Die Werte CHOWS weichen von denen des Vfs. um 2—8%, ab. Es zeigt sich, daß die Beziehung zwischen Aktivität u. Konz. für KOH ähnlich ist wie bei anderen Elektrolyten mit einwertigen Ionen, wie zum Beispiel für LiCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 70—76. Cambridge [Mass.]) LINDNER.

M. Knobel, D. K. Worcester und F. B. Briggs, *Die Überführungszahlen des Kaliumhydroxydes in wässriger Lösung* (vgl. vorst. Ref.). Vff. messen die EK, mit Überführung in KOH-Konzentrationsketten vom Typ: $H_2/KOH(c_1)/KOH(c_2)/H_2$.

Die EK. ist gegeben durch den Ausdruck: $E_2 = 2n_k \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} \cdot n_k$ ist die

Überführungszahl des K', die sich durch Kombination mit der Gleichung für Ketten ohne Überführung unmittelbar aus den EK.-Werten gemäß: $n_k = E_2/E_1$ berechnen läßt. Vff. bestimmen die EK. bei 25° für KOH-Konz. zwischen 3-n. u. 0,01-n. Verdünntere Lsgg. konnten wegen der Unempfindlichkeit des Galvanometers nicht gemessen werden. Die aus den Messungen dieser u. der vorigen Arbeit berechneten Überführungszahlen des K' im KOH sind im Konzentrationsgebiet 3,0-n bis 0,03-n konstant gleich 0,2633, also von der Konz. der Lsgg. unabhängig. Die mittlere Abweichung beträgt höchstens 0,2%. Bei weiterer Abnahme der Konz. steigen die Überführungszahlen. Mit den Ergebnissen steht der Überführungswert der K' aus den Leitfähigkeitsdaten bei unendlicher Verd. 0,274 im Einklang. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 77—79. Cambridge [Mass.]) LINDNER.

Paul Romstedt, *Über Treppenkrystalle*. Die Mitteilung KUNZ-KRAUSES (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 329; C. 1923. I. 726) veranlaßte Vf. zu der Angabe, daß er Treppenkrystalle nicht nur von NaCl, sondern auch von KJ u. Na₂S₂O₈, erstere auch als becherförmige Krystalle beobachtet hat. Die wahrscheinliche Entstehung wird beschrieben. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 98—99. Berlin-Tempelhof.) DIETZE.

H. H. Willard und G. Frederick Smith, *Die Perchlorate der Alkali- und der Erdalkalimetalle sowie des Ammoniums. Ihre Löslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln*. Die Salze wurden zum Teil nach dem früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2255. 2816; C. 1923. I. 287) angegebenen Verf., zum Teil neu durch Einw. von 70—72,5%ig. HClO₄ auf die Nitrate (beim Ca, Sr u. Rb) oder die Chloride (beim Ba u. Cs) dargestellt. NH₄ClO₄ wurde durch Einleiten von NH₃ in verd. HClO₄ gewonnen. Die folgenden neuen Hydrate wurden dargestellt: Sr(ClO₄)₂·4H₂O, Sr(ClO₄)₂·2H₂O, 3Sr(ClO₄)₂·2H₂O, je nachdem die Krystallisation in der Nähe von 0, 25 oder 40° erfolgt, vielleicht existiert auch noch ein Monohydrat Ba(ClO₄)₂·2H₂O, wenn die Lsg. bei etwa 15° krystallisiert. Beim Trocknen über H₂SO₄ bildet sich Ba(ClO₄)₂·H₂O. In allen Fällen konnten auch die wasserfreien Salze dargestellt werden, deren Löslichkeit in W., A., Methyl-, m-Butyl-, Isobutylalkohol, Aceton, Äthylacetat u. A. bei 25° gemessen wurde. Außer von den vorstehend erwähnten Perchloraten wurde auch die Löslichkeit vom KClO₄, NaClO₄, Mg(ClO₄)₂ u. LiClO₄ in den genannten Lösungsmm. bestimmt, beim letzteren sowohl vom wasserfreien Salz als vom Trihydrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 286—97. Ann Arbor [Mich.], Univ.) BÖTTGER.

H. v. Euler und Elsa Erikson, *Einige Versuche zur Kenntnis der Sorptionsfähigkeit von Aluminiumhydroxyd*. Das Ziel der ausgeführten Adsorptionsverss. war die experimentelle Prüfung der Frage, wie weitgehend sich die Adsorptionserscheinungen quantitativ berechnen lassen: 1. aus der Zahl der Moleküle in der Oberfläche des Sorbens, 2. aus der Löslichkeit des aus Sorbend und Sorbat entstehenden Körpers und den Gleichgewichts- u. elektrolyt. Dissoziationskonstanten der Komponenten. Zunächst wurden Minimalwrkgg. aufgesucht, indem mit sehr verd. Lsgg. u. verhältnismäßig wenig Sorbens gearbeitet wurde, um eventuelle Äußerungen einer chem. Sorption möglichst rein zur Erscheinung zu bringen. Die Gleichgewichte, welche zwischen Al(OH)₃ u. Alkaliphosphatlsgg. bei verschiedenen

Aciditäten eintreten, sind sehr kompliziert wegen der wechselnden Beschaffenheit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. wegen der kolloidalen Eigenschaften der verschiedenen möglichen Al-Phosphate. In einer Mischung von 6,2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit 100 ccm 0,1-n. PO_4 ist die PO_4 -Konz. nach 22 Stdn. 0,044-n. Diese beträchtliche Sorption bezieht sich auf die Acidität $p_{\text{H}} = 6,0$. Sie ist von der Beschaffenheit der Tonerde stark abhängig. Aus Rohrzuckerlsgg. wird durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ kein Rohrzucker sorbiert. Durch 3,3 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird die Konz. einer 0,08-n. Leucinlsg. bei $p_{\text{H}} = 5,4$ bis 9,0 um weniger als 1% geändert. Von 1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ werden in ca. 5%ig. Lsg. von nucleinsäurem Na 0,331 g Nucleinsäure sorbiert, bei $p_{\text{H}} = 6,9$ 0,357, bei $p_{\text{H}} = 5,3$ 0,431, bei $p_{\text{H}} = 4,2$ 0,509, bei $p_{\text{H}} = 3,5$ 0,608 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 1—8. Stockholm, Biochem. Labor. d. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

H. v. Euler und Elsa Erikson, *Zur Kenntnis der Sorptionsfähigkeit von Aluminiumhydroxyd*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Best. der Sorption von PO_4 durch eine Suspension, welche 6,2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ in 100 ccm enthält, ergab, daß bei $p_{\text{H}} = 5,7$ der Endzustand erst in etwa 30 Stdn. erreicht wird. Bei verschiedener Acidität — $p_{\text{H}} = 4,9$ bis $p_{\text{H}} = 2,0$ — ändert sich das Sorptionsvermögen. Aus den Verss. geht hervor, daß sehr erhebliche Mengen Phosphat von $\text{Al}(\text{OH})_3$ gebunden werden. Die Überführung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Al-Phosphat dürfte bei der Elution der Saccharase mit Rohrzucker und Phosphat eine wesentliche Rolle spielen. Das Phosphat läßt sich bei der Elution durch solche Salze ersetzen, welche mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ wl. oder wenig dissoziierte Salze geben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 9—13. Stockholm.) Gu.

A. Recoura, *Über das Verdeckungsvermögen des grünen kondensierten Chromsulfats*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [7] 4. 494 [1895].) Unmittelbar nach seiner Auflösung in W. existiert das grüne Chromsulfat in der kondensierten Form $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]_2$, die sich bei 0° innerhalb 24 Stdn. vollständig depolymerisiert, so daß dann das Mol. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ vorhanden ist. Das Verdeckungsvermögen der Molekeln $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]_2$ für Metallsulfate ist nun weit größer als dasjenige der monomolekularen Form; denn während diese höchstens 3 Moleküle eines Metallsulfats zu verdecken vermag, kann die dimolekulare Form Hunderte derartiger Molekeln dem gewöhnlich analyt. Nachweis durch Benzidin oder BaCl_2 entziehen. Diese großen Komplexe sind indes sehr wenig beständig u. müssen in saurer Lsg. bei 0° untersucht werden. Vf. verwendet als Lösungsm. $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 , als Sulfat K_2SO_4 . Den größten Einfluß auf die Beständigkeit des Komplexes hat außer dem Säuregehalt die Konz. der Lsg. des K_2SO_4 , indem mit deren Zunahme das Verdeckungsvermögen abnimmt. In der $\frac{1}{200}$ -n. Lsg. von K_2SO_4 verdeckte 1 Mol des grünen Sulfats 68 Mol K_2SO_4 , in der $\frac{1}{100}$ -n. nur 18, in der $\frac{1}{50}$ -n. nur 7 Mol. In stärker verd. Lsgg. von K_2SO_4 ist die Beständigkeit des Komplexes sehr viel größer u. erreicht jene enorm hohen Werte, so daß z. B. in einer $\frac{1}{400}$ -n. Lsg. von K_2SO_4 1 Mol. des grünen Sulfats 2400 Mol. K_2SO_4 verdeckte. Die Eigenschaften des kondensierten Sulfats $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]_2$ sind somit von denjenigen des einfachen Komplexes ganz verschieden. Das bei den Verss. benutzte grüne Sulfat wurde durch Entwässern des violetten Sulfats mittels Erhitzen auf 75°, bis sein Gehalt an W. der Zus. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprach, dargestellt. Das Erhitzen muß in einem H_2SO_4 enthaltenden Exsiccator erfolgen, weil das an der Luft entwässerte Salz nicht von gleichartiger Beschaffenheit ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 67—71.) Bö.

Frederick L. Browne, *Die Konstitution des Ferrihydroxydsols nach Messungen der Chlor- und Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. BROWNE u. MATHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2336; C. 1922. III. 235.) Die Aktivität der Cl^- -Ionen in Lsgg. von FeCl_3 u. in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydrolysen verschiedener Konz. u. Reinheit wurde mittels der Kalomelektrode gemessen. Um auch die Aktivität der H^+ -Ionen in Ggw. einer verd. Lsg. von FeCl_3 zu ermitteln, falls die Reinheit < 14 ist, wird die Anwendung der H-Elektrode nach einem von J. A. WILSON gemachten Vorschlag ab-

geändert. Eisenoxydsole mit einem Gesamtgehalt von 0,5 g-Äquivalent pro Liter u. einer Reinheit, die < 14 , enthalten in der wss. Phase FeCl_3 u. HCl , die beide auch in der dispersen Phase im adsorbierten Zustand vorhanden sind. Die Adsorption des Fe^{+++} - u. des H^+ -Ions ist stärker als diejenige des Cl^- -Ions, so daß die disperse Phase positiv geladen ist. Bei größerer Reinheit enthält die wss. Phase nur Cl^- -Ion, während die dazugehörigen Kationen sich in der dispersen Phase befinden. Ist der Gesamtgehalt an $\text{Fe} < 0,5$ g-Äquivalent, so verschwinden Fe^{+++} - u. H^+ -Ion bei einem etwas geringeren Reinheitsgrad aus der wss. Phase, bei höheren Konz. geschieht dies bei einem höheren Reinheitsgrad. Die Konz. des Cl^- -Ions u. seine Verteilung zwischen FeCl_3 u. HCl in Solen sehr verschiedener Reinheit u. Konz. ist, ebenso wie die Gesamtmenge der adsorbierten Chlorverbb., in Tabellen zusammengestellt. Durch die Wrkg. der Dextrose auf den Gefrierpunkt der Eisenoxydsole wird nachgewiesen, daß das gesamte im Sol vorhandene W. als Lösungsm. für die im Sol vorhandenen Stoffe dient. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 297—311. Madison [Wisconsin], Univ.)

BÖTTGER.

Frederick L. Browne, *Die Koagulationswärme des Eisenoxydhydrosols beim Zusatz von Natriumsulfat*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Koagulation erfolgte durch $\frac{1}{6}$ -n. Lsg. von Na_2SO_4 . Die dabei benutzten Sole, deren Reinheit innerhalb weiter Grenzen schwankte, wurden nach 3 Methoden dargestellt: 1. Durch Oxydation von FeCl_3 -Lsgg. mittels H_2O_2 u. Dialyse; 2. durch Peptisieren von gefällttem Fe_2O_3 in FeCl_3 -Lsgg.; 3. durch Zusatz verschiedener Mengen HCl zu einem nach dem ersten Verf. dargestellten Sol von hoher Reinheit. Bei einer bestimmten Reinheit u. derselben Gesamtkonz. an Fe ergab sich für die 3 verschiedenen Sole derselbe Wert der Koagulationswärme, woraus folgt, daß die Eisenoxydsole ein durch Temp., Druck, Konz. u. Reinheit gut definiertes Gleichgewicht darstellen. Die Änderung des Dispersionsgrades des Fe_2O_3 während der Koagulation ist von keinem Wärmeeffekt begleitet, diese rührt vielmehr bei den Solen von geringerer Reinheit von der Verd. des FeCl_3 u. HCl , von dem Mischen dieser Elektrolyte mit der Na_2SO_4 -Lsg. u. von den Änderungen der Adsorptionsgleichgewichte her. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 311—21. Madison [Wisconsin].)

BÖTTGER.

Ernst Müller und Heinrich Barck, *Über die Bildung von Mangancarbid aus Kohlendioxyd und Mangan*. Vf. untersuchen den Einfluß von Metallen auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Sie finden, daß die Ggw. von Cu , besonders von Fe u. Cr die B. von CO sehr beschleunigt. Läßt man hingegen H_2 u. CO_2 über gepulvertes Mn streichen, bis das Vol. des Gasgemisches konstant bleibt, so erweist sich, daß CO_2 aus dem Gemisch verschwunden ist, das Gas also nur noch aus H_2 besteht. Dabei hat sich das Mn in MnO u. Mn_2C umgewandelt. Aus diesem wird durch Kochen mit W . als einziges Gas CH_4 gebildet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 321—22. Heidelberg, Univ.)

JOSEPHY.

P. Job, *Die komplexen Kobaltverbindungen; die Wernerschen Formeln, ihre experimentelle Bedeutung*. Vortrag über das in der Überschrift genannte Thema nach der angegebenen Gliederung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 6 bis 19.)

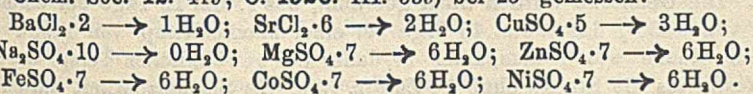
BÖTTGER.

W. Guertler und A. Schulze, *Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. I. Das System Blei-Thallium*. Vf. empfiehlt die Heranziehung der Leitfähigkeitsmethode zur Aufklärung der Konst. der Legierungen besonders in den Fällen, in denen die therm. Methode versagt oder nicht scharf genug ist. Die Feststellung des Endes der Krystallisation (die Ausdehnung der eutekt. Horizontalen zwischen zwei gesätt. Mischkrystallen, die Best. der genauen Lage der Kurve der Mischkrystalle, die während der Schmelzung mit der Schmelze im Gleichgewicht sind) gelingt nach der Leitfähigkeitsmethode sehr

scharf, ebenso die Feststellung der Sättigungsgrenzen unterbrochener Mischkristallreihen bei großer Ausdehnung der Lücke u. die der Existenz einer Verb. in Mischkristallreihen. — Die Zuverlässigkeit der Methode wird an einem ersten Beispiel, den *Pb-Tl-Legierungen*, erprobt. Eine Reihe von Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten in einer H_2 -Atmosphäre hergestellt u. die Widerstandskurven für die einzelnen aufgestellt. Nähere Angaben über Umwandlungstemp. (Anfang u. Ende der Umwandlung) gibt eine Figur im Original. Im Bereich der großen Pb-reichen Mischkristallreihe treten Konstitutionsänderungen im untersuchten Temperaturbereich von 0 bis 260° (d. h. innerhalb des kristallisierten Zustandes) nicht weiter auf. — Es gibt 3 Reihen von Mischkristallen: 1. von α -Tl mit Pb (hexagonal); 2. von β -Tl mit Pb (Kristallform unbekannt); 3. von Pb mit einer Form des Tl, die in freiem Zustande nicht realisierbar ist (regulär). (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 269—300. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) REGLIN.

M. Gomberg, *Die Reaktion zwischen Silberperchlorat und Jod. Chlortetroxyd*. Bei der Einw. von Jod auf $AgClO_4$ bei Ggw. von sorgfältig von W. befreitem Ä. entsteht eine Verb. von der Zus. $(ClO_4)_x$, die noch nicht isoliert werden konnte, weil sich in erheblichem Umfange Nebenrkk. vollziehen, deren Prodd. sich noch nicht gänzlich beseitigen ließen, u. weil diese Nebenprodd. auf die als Lösungsm. dienenden Stoffe einwirken. Unter ihnen befindet sich neben $AgCl$ eine in Ä. l. sehr wenig beständige Jodverb., die als *Jodtetroxyd* anzusehen ist, welches sich nach der Gleichung $(ClO_4) + J \rightleftharpoons (JO_4) + Cl$ bildet. Da dieses Oxyd sehr leicht in J_2 u. O_2 zerfällt, so konnte die äth. Lsg. von $(ClO_4)_x$ nahezu rein dargestellt werden. Indes ist es nicht ratsam, Lsgg. von ihr herzustellen, deren Konz. größer ist als etwa 0,1 n. Mit derartigen Lsgg. konnten die folgenden Eigenschaften des *Chlortetroxyds* festgestellt werden: Es ist farblos, mit den Ätherdämpfen nicht flüchtig u. bleibt in äth. Lsg. unzersetzt. In dieser Lsg. ist es wahrscheinlich dimolekular, wie $AgClO_4$ selbst. Ob daneben eine Spaltung in die monomolekulare Verb. eintritt, ist noch unentschieden. Die Verb. wird leicht hydrolyt. gespalten, wobei zunächst wahrscheinlich Überchlorsäure u. Überüberchlorsäure ($HOClO_4$) entstehen. Ähnlich verläuft die Einw. auf trockenes Ag_2O . Aus Jodiden scheidet die Verb. J_2 aus, jedoch nicht in äquivalenter Menge. Mit Zn u. Mg vereinigt sich das Oxyd quantitativ zu Perchloraten; Cu, Sn u. Fe bilden mit ihm in beiden Wertigkeitsstufen Perchlorate. Auf Cd, Bi u. Ag wirkt es langsam u. unvollständig ein. Durch Behandeln von $AgClO_4$ mit trockenem HCl in äth. Lsg. wurden äth. Lsgg. von wasserfreier $HClO_4$ dargestellt. Ebenso wurden äth. Lsgg. des Äthylesters der Überchlorsäure gewonnen. Ihr Verh. gegenüber Ag_2O , HJ, Zn u. Mg ist von dem der Lsgg. des $(ClO_4)_x$ verschieden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 398—421. Ann Arbor [Michigan], Univ.) BÖTTGER.

Walter C. Schumb, *Die Dissoziationsdrucke gewisser Salzhydrate nach der Gasstromsättigungsmethode*. Die Dissoziationsdrucke der folgenden kristallwasserhaltigen Salze bei ihrem Übergang in die daneben stehenden wasserärmeren Salze wurden nach dem etwas abgeänderten Verf. von BAXTER u. LANSING (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 419; C. 1920. III. 539) bei 25° gemessen:



Das Verf. gibt zuverlässige Ergebnisse, wenn hinreichende Vorsichtsmaßregeln besonders hinsichtlich der Größe des das Salzgemisch enthaltenden Sättigungsgefäßes, der Messung des gesamten inneren Druckes, der innigen Mischung der beiden festen Phasen, der Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes u. des Gewichtes des aus dem Luftstrom absorbierten W. getroffen werden. Der gegen das Verf. erhobene Vorwurf, die Zeit zur Herst. des Gleichgewichtes sei nicht groß genug,

ist unbegründet im Hinblick auf die mit Hydraten von geringem Dissoziationsdruck erhaltenen Ergebnisse. Auch kann das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreicht werden. Eine nähere Beziehung zwischen der Zus. analoger Hydrate u. ihrem bei einer bestimmten Temp. gemessenen Dissoziationsdruck wurde nicht gefunden, wiewohl der Einfluß von Faktoren wie Atomvol. u. Valenz zuzugeben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 342—54. Cambridge [Mass.], Technol. Inst.) Bö.

Arthur B. Lamb und Lawrence T. Fairhall, *Gleichgewichte zwischen den Acido- und den Aquo-Iridumpentamminen*. Die Ir-Pentamminsalze wurden nach dem etwas abgeänderten Verf. von PALMAER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 10. 375 [1895]) dargestellt, wobei gefunden wurde, daß das Chloropentammin-Iridiumchlorid in wss. Lsg. bei 100° keine merkliche Zers. erfährt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Chloro-, Bromo-, Jodo- u. Nitratopentammine in die entsprechenden Aquopentammine u. umgekehrt wurde bei 95°, diejenige der Bromopentammine außerdem auch bei 80° gemessen. Alle diese Umwandlungen zeigen den Verlauf von Rkk. 1. Ordnung, u. ihre Geschwindigkeitskonstanten sind von derselben relativen Größe wie die entsprechenden Größen der Kobaltamine. Die bei diesen Umwandlungen erreichten Gleichgewichte wurden analyt. nach dem verfeinerten Verf. von MC LEAN u. VAN SLYKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1128; C. 1915. II. 364) volumetr. untersucht. Die für die Gleichgewichtskonz. gefundenen Werte stimmen mit den aus den Geschwindigkeitsmessungen hergeleiteten überein u. ähneln denjenigen, die für die entsprechenden Gleichgewichte der Kobaltamine gelten, sind jedoch im Vergleich zu diesen deutlich von den Aquoverbb. weg verschoben. Die bei dem Bromobromidgleichgewicht für die Konz. gefundenen Werte, die als die zuverlässigsten Zahlen dieser Art anzusehen sind, zeigen gute Übereinstimmung mit einer empir. Formel, die derjenigen für die Kobaltamine ähnlich ist. Während somit der Ersatz des zentralen Ir-Atoms durch ein Co-Atom in den untersuchten Amminen eine allgemeine Verschiebung der Geschwindigkeits- u. Gleichgewichtskonstanten hervorgebracht hat, haben dabei relative Verschiebungen nicht stattgefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 378—95. Cambridge [Mass.]) Bö.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Johan H. L. Vogt, *Über die Bedeutung von Schreinemakers Tätigkeit für die Entwicklung der Petrographie*. Vf. überblickt die Entw. der Petrographie seit 1870 u. hebt die Verdienste SCHREINEMAKERS hervor, die er sich besonders durch die Erforschung der petrograph. Dreistoffsysteme erworben hat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 830—32. Trondhjem.) JOSEPHY.

N. Parravano und C. Rosselli del Turco, *Der Einfluß einiger Flußmittel auf die Umwandlungen des Quarzes*. Um die katalyt. Wrkg. von Flußmitteln auf die Umwandlung des Quarzes beim Erhitzen zu untersuchen, wandten Vff. diese nur in geringer Menge (bis zu 3%) an. Es wurden herangezogen: Fe_2O_3 , P_2O_5 , CaO , B_2O_3 . Als Versuchsmaterial diente ein Quarzit aus Grignasco von folgender Zus.: 96,5% SiO_2 , 2,06% Al_2O_3 , 0,80% CaO , Spuren von Fe_2O_3 , der im Ofen 0,70% an Gewicht verlor. Die Gemische wurden 2mal gebrannt, das 1. Mal 12 Tage bei einer Höchsttemp. von 1430°, das 2. Mal 15 Tage bei einer Maximaltemp. von 1490°. Die Fehaltigen Stücke waren kompakter u. daher bei gewöhnlicher Temp. um ca. 30% druckfester als die Stücke ohne Fe-Zusatz. Auf die Schmelzbarkeit hatten Zusätze bis zu 3% F_2O_3 keinen merklichen Einfluß. Die D. der Fe-Stücke ist nach der 1. Brennperiode etwas niedriger (D. 2,48) als die der zusatzfreien Proben (D. 2,50). Erst nach der 2. Brennperiode wird das Minimum derselben erreicht wie bei allen anderen Proben (2,31). Eine viel stärkere katalyt. Wrkg. übt B_2O_3 aus, das schon bei einem Gehalt von 0,5% nach der 1. Brennperiode die D. auf 2,43 herabsetzte. Die mkr. Unters. des Materials bestätigte die Ergebnisse der Bestst. der D. In

den Proben mit Fe u. B hatten sich insbesondere im letzten Falle zahlreiche, große Krystalle von *Tridymit* gebildet, eingebettet in einer Grundmasse von *Christoballit*. Die *Tridymit*krystalle waren in den zusatzfreien Proben nur in sehr geringer Zahl u. Größe vorhanden. (Gazz. chim. ital. 53. 249—57. Rom, Univ.) OHLE.

S. Piña de Rúbies und F. Gila Esteban, *Chemische und spektrochemische Untersuchung der spanischen Wismutmineralien*. Außer Wismutmetall, Sulfid u. Carbonaten finden sich in Spanien Wismutsulfotelluride (Annales soc. espanola Fis. Quim. 18. 335; C. 1921. I. 724). V. der Carbonate in den Sanden von Ronda (Málaga); Färbung sehr verschieden; Begleitmineralien zahlreich. Zus. der Bismutite: a) Glänzendschwarzes Mineral (D. 7,39) = $2\text{CO}_3(\text{BiO})_2 \cdot \text{CO}_3(\text{BiO}) \cdot [\text{Bi}(\text{OH})_2]$ = 2 Mol. Bismutosphärit + 1 Bismutit. — b) Mattgraubraunes Mineral (D. 6,5) = $\text{CO}_3(\text{BiO})_2 \cdot \text{CO}_3(\text{BiO}) \cdot [\text{Bi}(\text{OH})_2]$ = 1 Mol. anhydriertes Carbonat + 1 Mol. bas. Carbonat = Übergang vom Bismutosphärit zum Bismutit. a) u. b) durch feinverteiltes Sulfid dunkel gefärbt. — c) Grünes Mineral = $3\text{CO}_3(\text{BiO})_2 \cdot 2\text{CO}_3(\text{BiO}) \cdot [\text{Bi}(\text{OH})_2]$; die grüne Farbe rührt von Spuren Cu her. — d) Weißes Mineral = $\text{CO}_3(\text{BiO})_2 \cdot \text{CO}_3(\text{BiO}) \cdot [\text{Bi}(\text{OH})_2]$. — e) Gelbliches Mineral = $\text{CO}_3(\text{BiO})_2 \cdot 2\text{CO}_3(\text{BiO}) \cdot [\text{Bi}(\text{OH})_2] \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$. Die drei letzten sind Zersetzungsprodd. von a). Cr oder V können das Weiß in Rötlich oder Gelblich umfärben. Ein in der Zus. mit c) ident., grünliches Mineral findet sich auch in der Sierra de Baza (El Tesoro), während in Conquista (Córdoba) reiner strohgelber Bismutit, $\{\text{CO}_3(\text{BiO})[\text{Bi}(\text{OH})_2]\}$, vorkommt. Die vermutliche Entstehung der verschiedenen Mineralien, die man in vitro noch nicht hergestellt hat, wird diskutiert, ebenso ihre Konst. — Bismutin u. Wismutsulfotellurid. In Ronda finden sich unveränderte Reste der primären Mineralien: antimonhaltiges Wismutsulfid u. Sulfotellurid (Oruetit), die sich bis auf die verschiedene D. (6,8 u. 7,8) u. das verschiedene Leitvermögen sehr ähnlich sind. Die Best. des elektr. Leitvermögens sollte zur Erkennung von Mineralien weit mehr benutzt werden. Bismutin = $7\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$; Oruetit = Bi_2TeS_4 , ähnlich dem Tetradymit, Joseit u. Grünlingit. Alle vier sind keine scharf definierten Verbb., sondern eutekt. Mischungen von Bi, Bi_2Te_3 u. Bi_2S_3 . Die Arten, wie der Oruetit sich zers., werden beschrieben. — Elementares Bi findet sich ebenfalls in Ronda; es enthält nur 0,6% Sb nebst spekt. nachweisbaren Spuren anderer Metalle.

Von Begleitmineralien werden nachgewiesen u. analysiert: Scheelit, Molybdänit, Molybdänocker. Die Mineralien werden spekt. in dem Gebiet von 3,100—2,300 A.-E. untersucht u. die Spektren vollständig abgebildet. Nachgewiesen werden außer Bi, Sb, As, Pb, Te, Se, Cu, Fe, Al, Ca, Mg u. Si auch Sn, Cr, V u. Mo; im Carbonat von Conquista ist ferner Li, Ti, Co, Ni u. Be enthalten. Einige neue Strahlen werden aufgefunden, die dem Te, Bi u. Sb zugeschrieben werden. Die andalus. Wismutv. enthalten außer Ag alle sonst beobachteten Begleitmetalle des Wismuts. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 347—86. 1921. Madrid.) W. A. ROTH.

Angelo Bianchi, *Über einige interessante Andraditkrystalle im Serpentin vom Geißfadpaß (Passo della Rossa)*. In amorpher Verwitterungsschicht (D. 2,6; Härte < 3) von der Zus. des antigoritischen Serpentin findet sich der *Andradit* in kleinen, gelbbraunen Granatoedern: D. 3,50, Härte 6—7; Zus.: $\text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ in reinen Krystallen = 2,86 : 1 : 3,16, ähnlich wie beim Demantoid des benachbarten Binnitals. Die Krystalle enthalten oft einen korrodierten Magnetitkern. Da Pseudomorphosen von Granat nach Magnetit unbekannt sind u. eine sekundäre B. von Magnetit hier ausgeschlossen ist, muß man annehmen, daß die Magnetitkrystalle die B. des Granats hervorrufen u. das Material dazu geliefert haben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 504—8. Pavia.) W. A. ROTH.

J. Joly, *Pleochroitische Ringe von verschiedenen geologischen Altersstufen*. Die Arbeit behandelt radioaktive Erscheinungen in *Glimmern* verschiedener geol. Alter, insbesondere schwarzer Glimmer von YTTTERBY u. ARENDAL. In Abbildungen sind

die betreffenden vollkommen farblosen bzw. ausgebleichten Flächen gezeigt, öfters in Banden angeordnet, innerhalb derer winzige Partikelchen zentral lagern. Die Partikelchen können opak oder durchsichtig sein, manchmal reihen sie sich in der Achse der Bande aneinander, manchmal kommen sie in kleinen Gruppen vor. Das Ausbleichen der Halos rührt im wesentlichen von langdauernder radioakt. Strahlung her, die in einzelnen Fällen wohl auch von noch unbekanntem Elementen stammt. Es werden außer U-Halos noch kleinere Ringe gefunden, die Vf. als Thoriumhalos anzusprechen geneigt ist, die er aber zunächst als X-Halos bezeichnet. — Zum Schluß gibt Vf. vergleichende Beschreibungen der Dimensionen von beginnenden Uranhalos, die in Glimmern verschiedener Altersstufen sich vorfinden, u. stellt als nächstliegende Erklärung der Resultate die Existenz eines verhältnismäßig kurzlebigen U-Isotopen zur Debatte. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 102. 682—705.)

BEHRLE.

Henry S. Washington, *Petrologie der Hawaiiinseln. I. Kohala und Mauna Kea, Hawaii.* Petrograph. Beschreibung einer Anzahl von Laven von dem vulkan. Gebirge Kohala Mountains (am nordwestlichen Ende von Hawaii) u. dem südlich davon gelegenen Mauna Kea, dem höchsten Vulkan der Insel. Von einigen besonders charakterist. Funden sind Analysen ausgeführt. Zwei Proben vom Kohala Oligoklasandesit zeichnen sich durch hohen Gehalt an SiO_2 (bis 60%) u. Alkalien (bis 10%) aus, während MgO u. CaO zurücktreten, woraus folgt, daß es sich nicht um Basalte handelt. Laven aus demselben Gebiet zeigen deutliche Fluidalstruktur, enthalten weniger als 50% SiO_2 , relativ viel Alkali u. verhältnismäßig wenig MgO u. CaO . Ferner wurden phyr. u. aphyr. Feldspatbasalte analysiert, deren Zus. bis auf den höheren Gehalt an Alkalien derjenigen der gewöhnlichen Basalte gleicht. Weiter werden Analysen von Andesit-, Labradorit-, Feldspat- u. von Pyritbasalt, die vom Mauna Kea stammen, mitgeteilt. Die Einzelheiten der Analysen sowie die Angaben über die Mikrotextur lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 465—502. Washington, CARNEGIE Inst.) BÖTTGER.

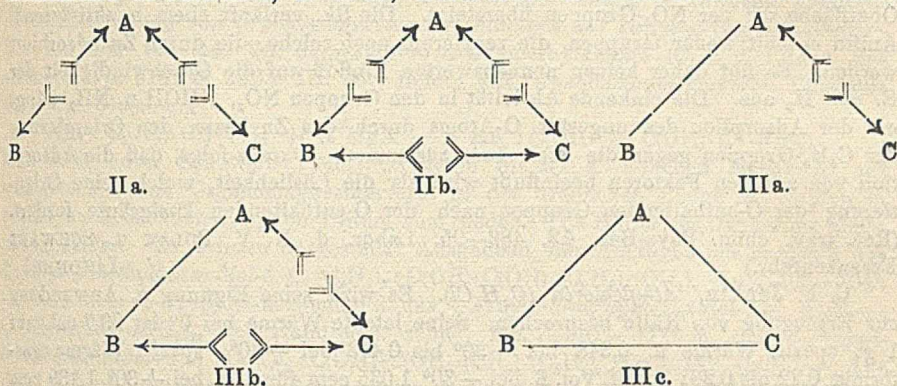
B. H. Aguilar, *Chemische Eigenschaften der Wässer der Flüsse Angat und Montalban.* Die Flüsse liegen im Nordosten der Provinz Bulacan auf Manila; das gebirgige, der Unters. unterworfenen Gelände umfaßt etwa 732 qkm. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. Die Wässer haben danach keine korrodierenden Eigenschaften u. sind nach ihrer chem. Zus. als Trink- u. Gebrauchswässer für den öffentlichen Gebrauch zuzulassen. (Philippine Journ. of Science 22. 43—53. Manila.)

RÜHLE.

D. Organische Chemie.

H. J. Prins, *Über den Reduktionsmechanismus.* I. Vf. unterscheidet bei gleich zeitig verlaufenden chem. Beziehungen in einem System von 3 Komponenten drei Klassen: I. Mindestens eine Komponente bleibt vorübergehend oder dauernd unverändert. — II. Die 3 Komponenten beeinflussen einander nur zeitweilig. — III. Mindestens 2 Komponenten reagieren chem. miteinander. Es ergeben sich folgende Hauptfälle zwischen den 3 Komponenten A, B u. C: IIa. A u. B, bzw. A u. C beeinflussen einander. IIb. Die 3 Komponenten beeinflussen einander. IIIa. Einfachster Fall einer katalyt. beeinflussten Rk. zwischen A u. B unter Einw. des Katalysators C. IIIb. wie IIIa., nur werden die beiden Komponenten A u. B durch C aktiviert. IIIc. Die 3 Molekelarten reagieren gleichzeitig. Durch Änderungen der Temp. können die Systeme ineinander übergeführt werden, so durch Temperaturerhöhung eine katalyt. Beziehung in eine chem. Es existieren zahlreiche *Oxydations-* u. *Reduktionsrkk.* als Beispiele für das Zusammentreffen von 3 Komponenten. PbO_2 u. MnO_2 sind für sich in schwachen Säuren unl.; O_2 -bindende Substanzen wie Aldehyde bewirken Löslichkeit. An Stelle von Säure + Aldehyd kann

mit gleichem Erfolg auch Ameisensäure benutzt werden. Als Beispiel einer Reduktionsrk. dient die Löslichkeitserhöhung von Ag-Folie in Mischungen anorgan. Säuren mit Oxydationsmitteln. H_2O_2 wirkt schwach, $K_2Cr_2O_7$ stärker. In Ggw. von $KMnO_4$ wird Ag-Folie selbst von Essigsäure sofort gel. Vf. untersucht die katalyt. Beeinflussung der Löslichkeit von Fe, Zn, Pb, Sn, Cu, Ni, Al u. Ag in verschiedenen Säuren. Als Säuren in Ggw. von Nitrobenzol u. Benzaldehyd als Katalysatoren dienen alkoh. HCl, Essigsäure, Ameisensäure, Ölsäure in Terpentin, Laurinsäure in Paraffinöl, K in A., alkoh. KCN u. alkoh. NaCN. Die Metalle



werden als Draht, Folie, Gaze oder Wolle angewandt. Nitrobenzol beschleunigt die Rkk. stark, bisweilen um das tausendfache. Benzaldehyd beschleunigt in geringerem Maße. Nur bei der Löslichkeit von Fe in alkoh. HCl setzt Benzaldehyd die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Es ist demnach möglich, Metalle in einem Medium, in dem sie an sich unl. sind, zu lösen, wenn ein Zusammenwirken zwischen allein nicht reagierenden nicht dissoziierten Moll. stattfindet. Vf. nimmt an, daß die Rkk. zwischen Nitrobenzol u. H_2 in seiner katalyt. akt. Form vor sich geht. Die Rk. zwischen Säure u. Metall verläuft dann rein chem. in nicht oder wenig ionisierenden Medien zum Beispiel zwischen Essigsäure u. Metall, so daß das O- u. das Metallatom in ihre gegenseitige Aktionssphäre kommen u. potentielle Energie verlieren, die zum Teil von der Kette $O=C-O-H$ aufgenommen wird. So wird das Gleichgewicht zwischen Atom- u. Kettenenergie gestört, u. die Atomenergie des H-Atoms gesteigert (Aktivierung). Ähnlich wird die Kette der Metallatome aktiviert. Ist eine reduzierbare Verb. zugegen, wird das aktivierte H-Atom aufgenommen u. das Metallsalz kann sich bilden. Aus diesem Grunde können Redd. in 80%ig. Essigsäure trotz geringer $[H]$ große Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen.

Bei Rkk. zwischen Metallen u. Säuren, die unter B. von H_2 verlaufen, kann die Geschwindigkeit der H_2 -Entw. durch reduzierbare Substanzen erhöht oder vermindert werden. Im System $Zn-80\%$ ig. Essigsäure vermehrt Nitrobenzol die H_2 -Entw. in gleichen Zeiten auf das 2–3fache, während Benzophenon die H_2 -Menge auf $\frac{1}{5}$ herabsetzt. Die Ursache ist einerseits die geringe Adsorption des aus Nitrobenzol entstehenden Phenylhydroxylamins u. die Aktivierung der Zn-Oberfläche, andererseits die starke Adsorption der Reduktionsprodd. des Benzophenons, bezw. die Verminderung der freien Zn-Oberfläche. Die Adsorption wird durch das gegen das Zn gerichtete O-Atom verursacht. Anilin wird demgemäß kaum adsorbiert u. hat auch keine Einw. auf die H_2 -Entw. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 473–81. Hilversum.)

LINDNER.

H. J. Prins, Über den Reduktionsmechanismus. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht im einzelnen die Einw. von Essigsäure bei verschiedener Vorbehandlung des Metalles bezw. in Ggw. verschiedener Katalysatoren. Es werden in zahl-

reichen Versuchsreihen die cem H_2 -Zeitkurven aufgestellt. Die Verss. bestätigen die Theorie des Vfs. über die Beziehungen zwischen chem. u. katalyt. Aktivität. Die Rk. zwischen Zn, Nitrobenzol u. Essigsäure schreitet so schnell vorwärts, daß die Rk. zwischen H. u. Zn die zeitweilige Aktivierung der Zn-Oberfläche durch die adsorbierten Nitrobenzolkoleküle gar nicht ausnutzen kann. Die Rk. verläuft rein chem. Wenn infolge B. von Phenylhydroxylamin die NO_2 -Gruppe durch die weniger akt. NHOH-Gruppe ersetzt wird, kommt die Aktivierung der Zn-Oberfläche mehr zur Geltung, da die mittlere Lebensdauer der NHOH-Gruppen auf der Zn-Oberfläche die der NO_2 -Gruppen übersteigt. Die Rk. verläuft chem. u. aktivierend. Anilin enthält weder Gruppen, die reagieren, noch solche, die durch Zn adsorbiert werden. Es übt daher keinen nennenswerten Einfluß auf die Geschwindigkeit der B. von H_2 aus. Die sinkende Aktivität in den Gruppen NO_2 , NHOH u. NH_2 hängt mit der Adsorption des ungesätt. O-Atoms durch das Zn bezw. der Orientierung der C_6H_5 -Gruppen gegen die Essigsäure zusammen. Daraus folgt, daß die Adsorption von anderen Faktoren beeinflußt wird als die Löslichkeit, welche eine Orientierung der O-enthaltenden Gruppen nach der O-enthaltenden Essigsäure fordert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 482—95. Labor. d. N. V. POLAK u. SCHWARZ Essenzenfabr.)

LINDNER.

C. F. Jenkin, *Äthylchlorid* (C_2H_5Cl). Es wird seine Eignung u. Anwendung zur Erzeugung von Kälte besprochen. Seine latente Wärme bei 0° ist 93,7 cal. auf 1 g; spezif. Wärme fl. 0,348 bei -30° bis 0,413 bei $+40^\circ$; spezif. Wärme gasförmig 0,22 bis 0,28; spezif. Vol. fl. bei -30° 1,035 cem für 1 g, bei $+30^\circ$ 1,139 cem für 1 g; spezif. Vol. gasförmig (gesätt.) bei -20° 297 cem für 1 g, bei $+20^\circ$ 1305 cem für 1 g, Kp. $12,5^\circ$ bei Atmosphärendruck; krit. Punkt 190° u. 54 Atmosphären. Es löst wenig W. auf u. bildet damit charakterist. Eiskristalle. (Trans. Faraday Soc. 18. 197—99. 1922.)

RÜHLE.

T. D. Stewart und **K. R. Edlund**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Äthylen und Brom*. Bei der Unters. der Rk. zwischen C_2H_4 u. Br fanden Vff., daß die Anlagerung zum größten Teil, wenn nicht ausschließlich, an der Gefäßwand vor sich geht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Ggw. von W. größer. Bei gleichbleibender Oberfläche ist die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl der Konz. des C_2H_4 , wie auch derjenigen des Br proportional. Während der ersten 12 Sek. ist die Geschwindigkeit anscheinend größer, als später; aber die Abweichung entspricht etwa nur 1% C_2H_4 . Vff. schreiben diese anfänglich größere Reaktionsgeschwindigkeit dem katalyt. Einfluß der Gefäßwand zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1014—24. Berkeley [Calif].)

SONN.

J. P. Wibaut und **J. J. Dieckmann**, *Untersuchungen über die Addition von Wasser an Äthylen und Propylen*. Beim Überleiten von Äthylen u. W. über Al_2O_3 u. $Al_2(SO_4)_3$ als Katalysatoren bei $350-360^\circ$ wurden 0,2—0,4% zu Acetaldehyd umgesetzt. Der gleiche Vers. mit Propylen bei 350° lieferte eine Ausbeute von 0,2—0,3% Aceton. Trockenes Äthylen lieferte keinen Aldehyd, weshalb die intermediäre Entstehung von A. anzunehmen ist: $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$, der alsdann aber wieder wie folgt zerfällt: $C_2H_5OH = CH_3C=O + H_2$. Wahrscheinlich wird die Addition von W. an Propylen u. Äthylen unter starkem Druck u. unter 300° glatter verlaufen. — Wurde ein Gemisch von 5 l Äthylen u. Dampf mit 65% ig. H_2SO_4 bei $150-160^\circ$ gewaschen, so enthielt das Destillat 0,21 g = ca. 2% A., während 0,08 g A. in Lsg. geblieben waren. Ein zweiter Vers. ergab sogar eine Ausbeute von 4% A. Mit 55% ig. H_2SO_4 bei 140° wurden nur 0,01 g A. erhalten. 70% ig. H_2SO_4 lieferte direkt keinen, nach Verd. mit W. 0,32 g = 5% A. aus 3 l Äthylen. — Bei Einw. von Propylen auf 96% ig. H_2SO_4 bei 0° wurde nur sehr wenig Propylalkohol, meist ein ölartiges Reaktionsprod. erhalten, ähnlich mit 85% ig. H_2SO_4 bei $10^\circ C$, wobei die Rk. sehr langsam verlief. Beim

Leiten von 7,5 l Propylen mit Dampf während 4 Stdn. durch 55% ig. H_2SO_4 bei 140° wurden im Destillat 0,25 g, in der Säure 0,27 g, insgesamt 2,6% = 9% der absorbierten Propylenmenge an Isobutylalkohol erhalten; bei einem Vers. mit 45% ig. H_2SO_4 bei $125-130^\circ$ 0,30 g = 10% des verbrauchten Propylens, von dem die Hauptmenge verkohlte. Ein ähnlicher Vers. mit konz. Benzolsulfosäure lieferte 0,25 g Isobutylalkohol = 1,5% des Propylens. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 271-78.) GROSZFELD.

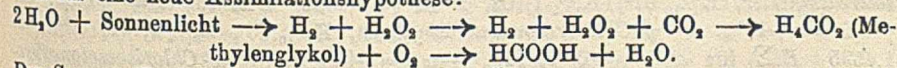
R. Locquin und Sung Wouseng, Über die Darstellung verschiedener Pinakone durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige α -Oxymethylketone. Die kürzlich von den Vf. dargestellten α -Oxymethylketone (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 516; C. 1923. III. 660) liefern mit Organomagnesiumverb. Pinakone nach der Gleichung:



Man läßt unter Schütteln 1 Mol. Oxyketon in der 2-3-fachen Menge Ä. auf wenigstens 3 Mol. Organomagnesiumverb. in der dreifachen Menge Ä. tropfen u. erhitzt nach beendeter Zugabe 1 Stde. zum Sieden. Die Hälfte der Oxyketone bleibt unangegriffen. Es wurden dargestellt: Ausgehend von 3-Äthyl-3-pentanolon-2 das 3-Äthyl-4-methylhexandiol-3,4, $(C_2H_5)_2 : C(OH)\cdot C(OH)\cdot (C_2H_5)\cdot (CH_3)$, Kp_{11} 103-104°. — Aus dem 3-Propyl-3-hexanolon 2 das 4-Propyl-5-methylhexandiol-4,5, $(C_3H_7)_2 : C(OH)\cdot C(OH)\cdot (CH_3)_2$, bei Handtemp. schm., Kp_{12} 110-112° u. das 4-Propyl-5-methyloctandiol-4,5, $(C_3H_7)_2 : C(OH)\cdot C(OH)\cdot (CH_3)\cdot (C_2H_5)$, Kp_{19} 137-140°. — Aus dem 3-Butyl-3-butanolon-2 das tertiäre 2-Butyl-3-methylbutandiol-2,3, $(CH_3)_3 : C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$, Kp_{18} 99-100°. Diese Pinakone sind viscoso Fll. oder sehr niedrig schm.; sie bilden mit W. keine krystallisierenden Hydrate. Dehydratisierung mit verd. Säuren führt zu Pinakolinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 682-84.) SIELISCH.

C. J. Enklaar, Über 1,3,5-Heptatriol und verwandte Substanzen. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat bereits früher den KW-stoff synthet. erhalten (vgl. Chem. Weekblad 10. 187; C. 1913. I. 1328). Er ermittelt D_{17}^{17} der zwischen $110-112^\circ$ sd. Fraktion zu 0,7550. Die D_{17}^{17} steigt innerhalb drei Wochen auf 0,7577, nach weiteren drei Monaten auf 0,765. Die Elementaranalyse entspricht ziemlich genau der Zus. C_7H_{10} . Die Werte für Brechung u. Dispersion weichen von den nach der Theorie von v. AUWERS u. EISENLOHR berechneten Normalwerten ab. Vf. glaubt nicht, daß Polymerisation allein die Ursache für die ganze Differenz sein kann, u. hält eine kleine Korrektur der Theorie der Normalwerte für nötig, die er an Hand der Werte für verschiedene dem 1,3,5-Heptatriol verwandte KW-stoffe erläutert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 524-27. Haag.) LINDNER.

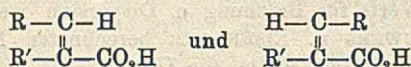
T. Thunberg, Ein neuer Weg von Kohlensäure zum Formaldehyd. Ein Beitrag zur Kohlensäureassimilationstheorie. Vf. gelingt es unter geeigneten Bedingungen (Dest. von 5% ig. Pb-Hydrocarbonatlg. mit 50 ccm 6% ig. H_2O_2 -Lsg.) im Destillat besonders bei Ggw. von Borsäure eine deutliche nachweisbare Red. von CO_2 zu Formaldehyd zu erreichen, Nachw. des CH_2O ist positiv nach den Methoden von WILLSTÄTTER u. STOLL (S. 387) der SCHIFFSchen Reaktion wie nach DENIGÉS-GROSSE. BOHLE (S. 389) u. RIMINI-SCHRYVER (S. 390 in d. Arbeit WILLSTÄTTER u. STOLL: Unters. über die Assimiltion der CO_2 , Berlin 1918). Vf. benutzt diese Red. für eine neue Assimilationshypothese:



Der Sauerstoff wird nach dieser Theorie bei Übergang von Formaldehydhydrat in Formaldehyd als H_2O eliminiert. (Svensk Kemisk Tidskrift 35. 145-50.) RASZFELD.

K. v. Auwers, I. Zur Kenntnis der Olefinmonocarbonsäuren. (Nach Verss. von Th. Meissner, O. Seydel und H. Wissebach.) Von den vielen Olefinmonocarbon-

säuren sind nur 5 Paare raumisomerer Säuren sicher bekannt. Vf. prüft, ob in diesen Fällen die stereoisomeren Formen durch Zufall aufgefunden worden sind oder ob in den anderen Fällen die labilen Nebenformen zu unbeständig sind. Vf. hat Olefinmonocarbonsäuren mit Hilfe möglichst gelinder Rkk. (Aldehyde u. Malonsäure bei Ggw. von Pyridin bei gewöhnlicher Temp) dargestellt u. auch bei der Trennung der Isomeren alle gewaltsamen Mittel vermieden. Die erhaltenen Säuren wurden spektrochem. untersucht (vgl. nachst. Ref.). Zur chem. Charakterisierung sind die *p*-Bromphenacylester besonders geeignet. Propionaldehyd lieferte unter obigen Bedingungen neben geringen Mengen β -Oxyvaleriansäure fast ausschließlich die bekannte α, β -Pentensäure. Anzeichen für B. einer stereoisomeren Δ^1 -Säure wurden nicht beobachtet, aber auch die strukturisomere β, γ -Pentensäure entsteht anscheinend nicht. Acetaldehyd lieferte neben wenig β -Oxybuttersäure nur die feste Crotonsäure; weder Isocrotonsäure noch Vinyllessigsäure waren nachzuweisen. Isovaleraldehyd ergab neben dem Hauptprod., der α, β -Isoheptensäure wenig β -Oxyisoheptylsäure u. wechselnde Mengen β, γ -Isoheptensäure. Aus Isobutyraldehyd scheinen sogar noch größere Mengen β, γ -Isohexensäure neben der α, β -Isohexensäure zu entstehen. Auch Önanthol lieferte Gemische von α, β - u. β, γ -Nonensäure. Die Existenz einer labilen Nebenform konnte auch in den letzten 3 Fällen nicht nachgewiesen werden. Aus diesen Verss. geht hervor, daß die B. der Δ^1 -Säuren als die n. Rk. zu betrachten ist. Aber auch die Beschaffenheit der C-Kette spielt hierbei eine Rolle. Vinyllessigsäure neigt ganz besonders zur Umlagerung in die Δ^1 -Säure; mit dem Anwachsen der Kette nimmt die Beständigkeit der β, γ -Säuren zu. Außerdem scheint die gem. Dimethylgruppe eine gewisse Anziehungskraft auf die Doppelbindung auszuüben. Bezüglich der Existenzfähigkeit stereoisomerer Säuren kann als erwiesen angenommen werden, daß bei der B. der Säuren R·CH : CH·CO₂H durch Abspaltung von W. oder CO₂ aus ein- u. zweibas. Oxyssäuren stets die trans-Modifikationen entstehen. Die Homologen der Isocrotonsäure wird man also wohl nur auf demselben Umwege erhalten können, wie diese selbst. Dagegen bewirkt der Ersatz des α -ständigen H-Atoms in der Crotonsäure durch ein Alkyl eine Abschwächung im Unterschied der Beständigkeit derartiger Raumisomerer. Vermutlich wird die relative Beständigkeit von Stereoisomeren der Form:



im wesentlichen von dem Verhältnis der Massen von R u. R' abhängen. Demnach ist es kein Zufall, daß von den Δ^1 -Säuren bisher nur die Crotonsäure u. ihre Alkylderiv. in raumisomeren Formen erhalten worden sind. Über die Existenzfähigkeit stereoisomerer Olefincarbonsäuren, deren Doppelbindung nicht in α, β Stellung steht, läßt sich noch nichts aussagen.

Experimentelles. Crotonsäure-*p*-bromphenacylester, C₁₁H₁₁O₂Br. Aus der Säure mit *p*-Bromphenacylbromid u. Soda in A. + W. Blättchen aus Bzl. + Bzn., F. 95–96°. — Isocrotonsäure, Kp.₁₅ 74,4°, F. 14,4–14,6°, D.₂₀⁴ 1,027, n₂₀²⁰He = 1,4460, E Σ für α = +0,69, für γ - α = +32%. — Äthylester, Kp._{7,43} 129–130,5°, D.₂₀⁴ 0,924, n₂₀²⁰He = 1,4257, E Σ für α = +0,41, für γ - α = +19%. — *p*-Bromphenacylester, C₁₁H₁₁O₂Br. Blättchen aus Bzl. + Bzn., F. 80,5–81,5°. — α -Chlorcrotonsäureäthylester, Kp.₁₀ 61°, K.₂₀⁴ 1,102, n₂₀²⁰He = 1,4532, E Σ für α = +0,31, für γ - α = +18%. — β -Chlorcrotonsäureäthylester, Kp.₁₀ 66°, D.₂₀⁴ 1,101, n₂₀²⁰He = 1,4595, E Σ für α = +0,61, für γ - α = +26%. — α -Chlorisocrotonsäureäthylester, C₈H₉O₂Cl. Kp.₁₁ 58°, Kp.₂₀ 75°, D.₂₀⁴ 1,100, n₂₀²⁰He = 1,4530, E Σ für α = +0,34, für γ - α = +17%. — β -Chlorisocrotonsäureäthylester, Kp.₁₀ 50°, D.₂₀⁴ 1,086, n₂₀²⁰He = 1,4543, E Σ für α = +0,69, für γ - α = +33%. — α, β -Pentensäure, Kp.₂ 71°, Kp.₁₇ 108°, F. 10°, D.₂₀⁴ 0,990, n₂₀²⁰He = 1,4513, E Σ

für $\alpha = +0,82$, für $\gamma - \alpha = +32\%$. — *Chlorid*, Kp_{11} 37° , D_{20}^{20} 1,063, $n_{20}^{20}He = 1,4653$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,59$, für $\gamma - \alpha = +32\%$. — *Äthylester*, Kp_{745} $157,6-158^\circ$, Kp_{11} 48° , D_{20}^{20} 0,909, $n_{20}^{20}He = 1,4313$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,60$, für $\gamma - \alpha = +20\%$. — α, β -*Dibromvaleriansäureäthylester*, $C_7H_{11}O_2Br_2$. Gelbes Öl. Kp_{14} 117 bis $117,5^\circ$, D_{20}^{20} 1,613, $n_{20}^{20}He = 1,4966$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,23$, für $\gamma - \alpha = +7\%$. — α, β -*Pentensäure-p-bromphenacyl ester*, $C_{13}H_{18}O_3Br$. Blättchen mit Bzl. + Bzn., F. 67 bis 68° . — *Amid*, C_6H_5ON . Blättchen aus Bzl., F. 148° , ll. in A., Ä., Eg., zwl. in k. W. — α, β -*Dibromvaleriansäureamid*, $C_5H_9ONBr_2$. Nadeln aus verd. A., F. 168° (Zers.), ll. in Ä. u. Bzl. — α, β -*Pentensäurenitril*, Kp_{10} 36° , D_{20}^{20} 0,828, $n_{20}^{20}He = 1,4327$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,01$, für $\gamma - \alpha = +25\%$. — α, β -*Dibromvaleriansäurenitril*, $C_5H_7NBr_2$. Gelbliches Öl, Kp_{10} $110-111^\circ$, D_{20}^{20} 1,756, $n_{20}^{20}He = 1,5203$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,55$, für $\gamma - \alpha = +18\%$. — β, γ -*Pentensäure*. Aus Vinylacrylsäure mit Na-Amalgam. Kp_{18} $93,5-95^\circ$, D_{20}^{20} 0,987, $n_{20}^{20}He = 1,4352$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,02$, für $\gamma - \alpha = \pm 0\%$. — *p-Bromphenacyl ester*, $C_{13}H_{18}O_3Br$. Blättchen aus Bzl. + PAe., F. $87-88^\circ$. — *Chlorid*, C_6H_7OCl . Kp_{55} $53-54^\circ$, D_{20}^{20} 1,064, $n_{20}^{20}He = 1,4485$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,17$, für $\gamma - \alpha = -2\%$. — *Amid*, C_6H_5ON . Blättchen aus Bzl., F. $69-70^\circ$, zll. in W., ll. in den meisten organ. Lösungsmm. — *Nitril*, C_6H_7N . Kp_{74} 75° , D_{20}^{20} 0,841, $n_{20}^{20}He = 1,4230$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,06$, für $\gamma - \alpha = -1\%$. — *Tiglin säure*, F. 64° , D_{20}^{20} 0,9425, $n_{He}^{20} = 1,42746$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,91$, für $\gamma - \alpha = +35\%$. — *Äthylester*, Kp_{11} $55,5^\circ$, Kp_{45} $80,5-81,5^\circ$, D_{20}^{20} 0,924, $n_{20}^{20}He = 1,4353$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,35$, für $\gamma - \alpha = +17\%$. — *Angelicasäure*, F. 45° , D_{100}^{100} 0,9295, $n_{100}^{100}He = 1,41998$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,86$, für $\gamma - \alpha = +33\%$. — *Äthylester*, Kp_{11} $48,5-49,5^\circ$, Kp_{29} $72-73^\circ$, D_{20}^{20} 0,917, $n_{20}^{20}He = 1,4308$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,30$, für $\gamma - \alpha = +15\%$. — β, β -*Dimethylacrylsäureäthylester*, D_{20}^{20} 0,913, $n_{20}^{20}He = 1,4345$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,64$, für $\gamma - \alpha = +29\%$. — *Chlorid*, $Kp_{145-147^\circ}$, D_{20}^{20} 1,058, $n_{20}^{20}He = 1,4763$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,19$, für $\gamma - \alpha = +59\%$. — *Amid*, C_6H_5ON . Nadeln, F. $65-66^\circ$, ll. in A., Ä., Bzl. — α, β -*Hexensäure*, Kp_{217° , F. 33° , D_{20}^{20} 0,965, $n_{20}^{20}He = 1,4557$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,97$, für $\gamma - \alpha = +29\%$. — *Äthylester*, Kp_{14} $80,0-80,2^\circ$, Kp_{31} $93,4-93,8^\circ$, D_{20}^{20} 0,9005, $n_{20}^{20}He = 1,4347$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,56$, für $\gamma - \alpha = +21\%$. — β, γ -*Hexensäurechlorid*, Kp_{13} $41-42^\circ$, D_{20}^{20} 1,014, $n_{20}^{20}He = 1,4471$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,17$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. — *Amid*, $C_6H_{11}ON$. Blättchen aus Bzl., F. 60° . — *Nitril*, C_6H_9N , Kp_{91} $103-104^\circ$, D_{20}^{20} 0,841, $n_{20}^{20}He = 1,4322$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,13$, für $\gamma - \alpha = +6\%$. — α, β -*Isohexensäure*, Kp_{13} 106 bis 108° , D_{20}^{20} 0,955, $n_{20}^{20}He = 1,4488$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,87$, für $\gamma - \alpha = +32\%$. — *Äthylester*, Kp_{55} $55-56^\circ$, D_{20}^{20} 0,896, $n_{20}^{20}He = 1,4329$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,61$, für $\gamma - \alpha = +19\%$. — *p-Bromphenacyl ester*, $C_{14}H_{18}O_3Br$. Blättchen aus Bzl. + Lg., F. $71-72^\circ$. — *Chlorid*, C_6H_9OCl , Kp_{12} $53-54^\circ$, D_{20}^{20} 1,018, $n_{20}^{20}He = 1,4614$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,73$, für $\gamma - \alpha = +34\%$. — *Amid*, $C_6H_{11}ON$, Blättchen aus Bzl., F. 82 bis 86° , ll. in A., Ä., swl. in W. — *Nitril*, Kp_{11} $43-44^\circ$, D_{20}^{20} 0,823, $n_{20}^{20}He = 1,4342$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,90$, für $\gamma - \alpha = +26\%$. — (α -*Bromdiäthyllessigsäurebromid*, $C_6H_{10}OBr_2$, Öl, Kp_{18} 83° . — *Äthylester*, Kp_{197° . Liefert mit sd. Diäthylanilin u. durch Verseifung ein Gemisch der beiden α -Äthylcrotonsäuren.) *Feste α -Äthylcrotonsäure*, Kp_{209° , F. $41-42^\circ$, D_{56}^{56} 0,9484, $n_{56}^{56}He = 1,44260$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,81$, für $\gamma - \alpha = +23\%$. — *Äthylester*, Kp_{167° , D_{20}^{20} 0,908, $n_{20}^{20}He = 1,4357$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,38$, für $\gamma - \alpha = +17\%$. — *Chlorid*, Kp_{44} 77° . — *Amid*, Blättchen aus PAe., F. $114-115^\circ$. — *Flüssige α -Äthylcrotonsäure*, $Kp_{199,5^\circ}$, D_{20}^{20} 0,976, $n_{20}^{20}He = 1,4511$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,42$, für $\gamma - \alpha = +21\%$. — *Äthylester*, $Kp_{158-159^\circ}$, D_{20}^{20} 0,899, $n_{20}^{20}He = 1,4279$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,22$, für $\gamma - \alpha = +10\%$. — *Trimethylacrylsäureäthylester*, D_{20}^{20} 0,921, $n_{20}^{20}He = 1,4440$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,43$, für $\gamma - \alpha = +22\%$. — α, β -*Isoheptensäure*, F. $16,5^\circ$, Kp_{226} bis 227° , Kp_{15} $123-124^\circ$, D_{20}^{20} 0,942, $n_{20}^{20}He = 1,4525$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,85$, für $\gamma - \alpha = +30\%$. — *Äthylester*, Kp_{190° , D_{20}^{20} 0,889, $n_{20}^{20}He = 1,4363$, $E\Sigma$ für

$\alpha = +0,61$, für $\gamma - \alpha = +13\%$. — *p*-Bromphenacyl-ester, $C_{15}H_{17}O_2Br$. Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 87–88°. — Chlorid, $C_7H_{11}OCl$. Kp.₁₃ 64°, D.²⁰₄ 0,991, n²⁰_{He} = 1,4613, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,83$, für $\gamma - \alpha = +34\%$. — Amid, $C_7H_{13}ON$. Schuppen aus Bzl., F. 127–128°. — Nitril, $C_7H_{11}N$. Kp.₁₃ 65°, D.²⁰₄ 0,823, n²⁰_{He} = 1,4399, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,98$, für $\gamma - \alpha = +23\%$. — α, β -Dibromisomallylessigsäureamid, $C_7H_{13}ONBr_2$. Nadeln aus A., F. 169–170°. — α, β -Nonensäure. Aus Önanthol mit Malonsäure oder mit Bromessigester + Zn. D.²⁰₄ 0,930–0,932, n²⁰_{He} = 1,4538 bis 1,4560, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,40$, für $\gamma - \alpha = +16\%$. — Äthylester, Kp.₁₂ 114–115°, D.²⁰₄ 0,889, n²⁰_{He} = 1,4422, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,32$, für $\gamma - \alpha = +12\%$. — Chlorid, Kp.₁₃ 90–91°, Kp.₉₀ 144°, D.²⁰₄ 0,967, n²⁰_{He} = 1,4604, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,51$, für $\gamma - \alpha = +21\%$. — Amid. Krystalle aus Bzl., F. 118–119°. — Nitril, $C_8H_{13}N$. Kp.₁₀ 99–100°, D.²⁰₄ 0,833, n²⁰_{He} = 1,4454, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,54$, für $\gamma - \alpha = +15\%$. (LIEBIGS Ann. 432. 46–84. Marburg, Univ.) POSNER.

K. v. AUWERS, II. Zur Spektrochemie der Olefinmonocarbonsäuren und ihrer Derivate. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Frage nach den Normalwerten der spezif. Exaltationen läßt sich jetzt auch für die einfach ungesättigten acycl. Säuren und deren Ester, Chloride u. Nidrite genauer als früher beantworten. Im wesentlichen handelt es sich dabei um die Δ' -Verbb. und zwar um solche, die sicher oder mit Wahrscheinlichkeit als trans-Formen angesprochen werden können. Das experimentelle Material findet sich hauptsächlich in der vorstehend referierten Arbeit. Es ergaben sich für die Δ' -Säuren mit ungestörter Konjugation in Mittelwerte: $E\Sigma$. für $\alpha = 0,89$, für $\gamma - \alpha = +34\%$, und bei Einbeziehung der Nonen-, Stearen- und Geraniumsäure: $E\Sigma$. für die 0,83, für $\gamma - \alpha = +31\%$, u. für die in α -Stellung alkylierten Δ' -Säuren: $E\Sigma$. für $\alpha = +0,61$, für $\gamma - \alpha = +31\%$. Danach kann man Δ' -Säuren an ihren opt. Konstanten erkennen und von den Isomeren ohne Konjugation unterscheiden. Auch die Feststellung, ob ein α -Substituent vorhanden ist, wird im allgemeinen möglich sein, doch haben Nonen- u. Stearensäure, obwohl sie keinen α -Substituenten besitzen, niedrigere Exaltationen, als selbst die Verbb. mit doppelt gestörter Konjugation. Dies muß vorläufig als eine nicht zu erklärende Ausnahme von der Regel angesehen werden. Die gem-Dialkylgruppe erhöht bei den Δ' -Säuren auffallenderweise die Exaltationen im Brechungsvermögen, im Zerstreungsvermögen sogar erheblich über den Durchschnitt. Die Ester schließen sich den Säuren eng an. Mittelwerte bei ungestörter Konjugation: $E\Sigma$. für $\alpha = +0,60$, für $\gamma - \alpha = +23\%$, bei Substitution in α -Stellung: $E\Sigma$. für $\alpha = +0,37$, für $\gamma - \alpha = +19\%$. Für den Ester der Nonensäure gilt das über die Säure Gesagte. Die Chloride zeigen ähnliche Mittelzahlen wie die Säuren, aber größere Schwankungen. Starkgesteigerte Überschüsse zeigt das $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäurechlorid als Wirkung der an eine Doppelbindung geketteten gem-Dimethylgruppe. Die Mittelzahlen der Chloride sind bei ungestörter Konjugation: $E\Sigma$. für $\alpha = +0,85$, für $\gamma - \alpha = +40\%$; die der Nitrile: $E\Sigma$. für $\alpha = +0,97$, für $\gamma - \alpha = +26\%$. Hat man ein Δ' -Deriv. u. ein Isomeres mit entfernterer Lage der Doppelbindung nebeneinander, so genügt meist die Best. des Brechungsindex, doch werden z. B. durch Heranrücken der Doppelbindung an das gem-Dimethyl die Beziehungen zerstört. Im Zweifelsfalle darf man also die vollständige spektrochem. Unters. nicht unterlassen. Die Exaltationen der stereoisomeren Säuren u. Ester zeigen Unterschiede, die sich zwar als Argumente zugunsten der einen oder der anderen Konfiguration mit verwerten lassen, aber zur sicheren Unterscheidung nicht ausreichen. Man wird also auf dem Gebiet der Olefinmonocarbonsäuren die Spektrochemie im allgemeinen nur zur Entscheidung von Fragen der Struktur, nicht aber von solchen der Konfiguration heranziehen können. Anhangsweise wurden noch einige hydroaromat. Δ' -Säuren u. ihre Ester untersucht. — Δ -Tetrahydrobenzoesäure, F. 38–39°, D.⁴⁷₄ 1,0719, n⁴⁷_{He} = 1,49023,

$E\Sigma$ für $\alpha = +0,44$, für $\gamma - \alpha = +28\%$. — *Äthylester*, Kp_{12} 84–86°, D_{20}^{20} 0,998, $n_{He}^{20} = 1,4690$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,11$, für $\gamma - \alpha = +13\%$. — *A'-Tetrahydro-m-toluylsäure*. F . 58–60°, D_{40}^{60} 1,0127, $n_{He}^{60} = 1,47630$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,71$, für $\beta - \alpha = +27\%$. — *Äthylester*, Kp_{10} 115°, D_{20}^{20} 0,975, $n_{He}^{20} = 1,4695$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,26$, für $\gamma - \alpha = +14\%$. (LIEBIGS Ann. 432. 84–99. Marburg, Univ.) POSNER.

K. v. Auwers, *Zur Spektrochemie von Verbindungen mit gehäuftten Konjugationen*. Vf. hat die früher von ihm u. EISENLOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 37; C. 1911. II. 518) mitgeteilten Ergebnisse erweitert. Im Vergleich mit den Dienen u. den von ENKLAAR (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 215; C. 1917. I. 573) untersuchten Trienen sollte man für Triene mit ungestörter Konjugation außerordentlich hohe Exaltationen erwarten. Dem entsprechen die beim *Heptatrien-1,3,5* gefundenen Werte nicht ganz. Dann wurden verschiedene *Ester der Sorbinsäurereihe* untersucht. Es zeigte sich, daß hier zwar die Grundregeln der quantitativen Spektrochemie gewahrt sind, daß aber die Verhältnisse flüssiger sind, als bei Verb. mit einfachen Konjugationen. Voraussagen über die zahlenmäßige Höhe der spezif. Exaltationen dieser Verb. sind daher weniger sicher. Die Exaltationen des *Sorbinsäurechlorids* übertreffen die der Ester bei weitem, wie dies bei den Acrylsäuren ebenfalls der Fall ist. Beim *Cinnamylidenessigsäureester* bewirkt die Vermehrung des konjugierten Systems um ein Glied ein sehr starkes Anwachsen der Exaltationen gegenüber dem Sorbinsäureester. Bezüglich der Wrkg. „störender“ CH_3 -Gruppen scheinen die Verhältnisse bei diesen mehrfach ungesätt. Verb. weit verwickelter zu sein als bei den Olefinderivv. u. ähnlichen Substanzen. Hier sind vorläufig keine gesetzmäßigen Zusammenhänge erkennbar. Bei den *raumisomeren Cinnamylidenessigsäureestern* bestätigt sich die Brühlsche Beobachtung, wonach stabile Formen höheres Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen besitzen, jedoch sind die Unterschiede bei diesen Estern gering. Die Unters. des β -*Acetylacrylsäure-äthylesters* zeigt, daß die überraschend niedrigen Exaltationen der Fumar- u. Maleinsäureester sich allgemein dann zeigen, wenn zwei CO-Gruppen mit einer mittelständigen $C=C$ -Bindung zu einer gehäuftten Konjugation zusammentreten. Bei den *Mucou-* u. *Isoprendicarbonsäureestern* ergibt sich, daß das opt. anomale System $O=C-C=C-C=O$ durch die zwischengeschobene $C=C$ -Gruppe in ein System verwandelt wird, das in seinem spektrochem. Charakter sich anderen Konjugationen besser anschließt.

Experimentelles. (Mit H. Westermann.) *Heptatrien-1,3,5*, $CH_2 \cdot CH : CH : CH : CH : CH_2$. Aus folgendem Carbinol beim Erhitzen mit $KHSO_4$ im H_2 -Strom. Kp_{11} 113–114°, D_{20}^{20} 0,764, $n_{He}^{20} = 1,5160$, $E\Sigma$ für $\alpha = +4,09$, für $\gamma - \alpha = +130\%$. — *Allylpropenylcarbinol*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH_2$. Aus Crotonaldehyd, Allylbromid u. Zn. Kp_{15} 61–62°, D_{20}^{20} 0,8612, $n_{He}^{20} = 1,45414$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,13$, für $\gamma - \alpha = +1\%$.

(Mit J. Heyna.) β -*Vinylacrylsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_2 = CH_2 : CH : CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Riecht angenehm, polymerisiert sich leicht. Kp_{21} 70–71°, Kp_{18} 59,9°, D_{20}^{20} 0,938, $n_{He}^{20} = 1,4764$, $E\Sigma$ für $\alpha = +2,07$, für $\gamma - \alpha = +92\%$. — *Sorbinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Kp_{15} 81°, Kp_{12} 76,5°, D_{20}^{20} 0,936, $n_{He}^{20} = 1,4956$, $E\Sigma$ für $\alpha = +2,56$, für $\gamma - \alpha = +119\%$. — α -*Methylsorbinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH : CH : CH : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. D_{20}^{20} 0,947, $n_{He}^{20} = 1,4976$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,90$, für $\gamma - \alpha = +110\%$. — α -*Äthylsorbinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH : CH : CH : C(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. D_{20}^{20} 0,931, $n_{He}^{20} = 1,4944$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,95$, für $\gamma - \alpha = +107\%$. — γ -*Methylsorbinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$. D_{20}^{20} 0,946, $n_{He}^{20} = 1,4989$, $E\Sigma$ für $\alpha = +2,01$, für $\gamma - \alpha = +107\%$. — β, δ -*Dimethylsorbinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$.

D.²⁰₄ 0,933, n²⁰_{He} = 1,4876, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,54$, für $\gamma - \alpha = +84\%$. — *Crotonylidenmalonsäurediäthylester*, CH₃·CH : CH·CH : C(CO₂C₂H₅)·CO₂C₂H₅. Kp.₁₅ 149°, D.²⁰₄ 1,045, n²⁰_{He} = 1,4809, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,04$, für $\gamma - \alpha = +71\%$. — *Sorbin säurechlorid*, CH₃·CH : CH·CH : CH·COCl. D.²⁰₄ 1,065, n²⁰_{He} = 1,5566, $E\Sigma$ für $\alpha = +3,69$, für $\gamma - \alpha = +182\%$.

(Mit W. Müller.) *Äthylester der stabilen Cinnamylidenessigsäure*, C₁₁H₁₄O₂. Krystalle, F. 25–26°, D.²⁰₄ 1,049, n²⁰_{He} = 1,6233, $E\Sigma$ für $\alpha = +4,09$, für $\gamma - \alpha = +262\%$. — *Äthylester der allo-Cinnamylidenessigsäure*. Öl, nicht ohne Zers. destillierbar. D.²⁰₄ 1,044, n²⁰_{He} = 1,6181, $E\Sigma$ für $\alpha = +3,84$, für $\gamma - \alpha = +258\%$. — *Äthylester der α -Methylcinnamylidenessigsäure*, C₁₄H₁₆O₂ = C₆H₅·CH : CH·CH : C(CH₃)·CO₂C₂H₅. Öl, nicht destillierbar. D.²⁰₄ 1,041, n²⁰_{He} = 1,6155, $E\Sigma$ für $\alpha = +3,62$, für $\gamma - \alpha = +266\%$. — *Äthylester der β -Methylcinnamylidenessigsäure*, C₁₄H₁₆O₂ = C₆H₅·CH : CH·C(CH₃) : CH·CO₂C₂H₅. Öl, nicht destillierbar. D.²⁰₄ 1,043, n²⁰_{He} = 1,6017, $E\Sigma$ für $\alpha = 3,03$, für $\gamma - \alpha = +202\%$. (*β -Methylcinnamylidenessigsäure*, C₁₄H₁₂O₂. Krystalle aus Eg., F. 156–157°). — *γ -Methylcinnamylidenessigsäure*, C₁₂H₁₂O₂ = C₆H₅·CH : C(CH₃)·CH : CH·CO₂H. Aus α -Methylzimtaldehyd mit Malonsäure + Pyridin oder mit Bromessigester + Zn. Prismen aus Eg., F. 108–110°. — *Äthylester*, C₁₄H₁₆O₂. Öl, nicht destillierbar. D.²⁰₄ 1,039, n²⁰_{He} = 1,6012, $E\Sigma$ für $\alpha = +3,10$, für $\gamma - \alpha = +201\%$. — *β -Acetylacrylsäure-äthylester*, CH₃·CO·CH : CH·CO₂C₂H₅. D.²⁰₄ 1,037, n²⁰_{He} = 1,4526, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,87$, für $\gamma - \alpha = +39\%$. — *Muconsäurediäthylester*, C₂H₅OCO·CH : CH·CH : CH·CO₂C₂H₅. F. 63–64°, D.²⁰₄ 0,9829, n²⁰_{He} = 1,46755, $E\Sigma$ für $\alpha = +2,49$, für $\gamma - \alpha = +128\%$. — *Isoprendicarbonsäuredimethylester*, CH₃OCO·CH : C(CH₃)·CH : CH·CO₂CH₃. F. 38–39°, Kp.₁₃ 144–146°, Kp.₁₉ 152–153°, D.²⁰₄ 1,115, n²⁰_{He} = 1,5143, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,87$, für $\gamma - \alpha = +118\%$. — *Isoprendicarbonsäurediäthylester*. Kp.₁₉ 163–164°, D.²⁰₄ 1,056, n²⁰_{He} = 1,5015, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,64$, für $\gamma - \alpha = +107\%$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 361–84. Marburg, Univ.) POSNER.

John Morris Weiss und Charles R. Downs, *Die physikalischen Eigenschaften von Malein-, Fumar- und Äpfelsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1118; C. 1923. II. 1003.) *d,l*-Äpfelsäure. F. 128,5–129°. — *Maleinsäure*. F. 130–130,5°. *Anhydrid*. F. 52,6°. — *Fumarsäure*. F. 284°.

Löslichkeit (Teile auf 100 Teile Lösungsm.)

Löslichkeitsbestst.	Lösungsm.	T.	Löslichkeit		
			Maleinsäure	Fumarsäure	
L	W.	25; 40; 60;	78,8; 112,5; 148,7;	0,70; 1,07;	
		97,5; 100°	392,6; —	2,4; —; 9,8	
		95%ig. A.	29,7°	69,9	5,75
		Ä.	25 °	8,19	0,72
		Chlf.	25 °	0,011	0,02
		CCl ₄	25 °	0,002	0,027
Maleinsäureanhydrid	Aceton	25 °	0,024	0,003	
		Bzl.	25 °	0,024	0,003
		29,7°	35,77	1,72	
16,32 } 9,04 }	g in 100 ccm {	Xylol	29,7°	0,0085	0,027
		Solventnaphtha	29,7°	0,0085	0,0343

Von *d,l*-Äpfelsäure sind in W. bei Temp. von 26, 50, 60, 70 u. 79° enthalten: auf 100 g W. 144,8, 222,0, 268,4, 332,0 u. 411,5 g; auf 100 g Lsg. 59,15, 68,95, 72,85, 76,85 u. 80,65 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1003–8. New York.) SONN.

L. J. Simon und L. Zivý, *Mischung von Tartraten und Phosphaten als Puffer betrachtet. Antagonistische Wirkung des Calciumchlorids*. (Vgl. SIMON, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 887; C. 1923. III. 367.) Bei der Neutralisation der

Weinsäure wirken auch die Ca-Salze der Trichloressigsäure u. der Brenztraubensäure im gleichen Sinne wie CaCl_2 ; beim brenztraubensauren Salz tritt noch eine wesentliche Verringerung der neutralen Zone gegenüber Phenolphthalein u. Helianthin auf, doch leidet die Schärfe. Das Neutralisationsphänomen ist für die Weinsäure spezif.; Malon-, Bernstein-, Citronensäure geben es nicht. Eine gewisse Analogie besteht beim Monokaliumaccharat u. -oxalat. Bei der Oxalsäure besteht die Analogie, daß bei hinreichendem Überschuß an CaCl_2 die Neutralisation in Ggw. von Helianthin u. Phenolphthalein die gleiche Alkalimenge erfordert wie bei der Weinsäure; bei geringerem CaCl_2 -Zusatz dagegen laufen die entsprechenden Kurven auseinander u. die Rk. ist für Helianthin um so unschärfer, je schwächer der CaCl_2 -Gehalt ist. — Vf. vergleicht die Wrkg. des CaCl_2 auf H_3PO_4 , deren relativer Aciditätsgrad durch CaCl_2 nicht geändert wird. Gemische von Monoalkaliphosphat u. CaCl_2 ändern ihre Neutralität gegen Helianthin nicht, ebensowenig solche mit Dialkaliphosphaten gegen Phenolphthalein. Die Neutralisation der H_3PO_4 entspricht dem Endeffekt:



In Wirklichkeit ist sie komplizierter, die Rkk. vollziehen sich nicht gleichzeitig, die Umschläge sind unscharf; brauchbare Ergebnisse werden nur bei Innehaltung der von IMBERT u. PAGÈS (Journ. Pharm. et Chim. [6] 7. 378; C. 98. I. 1150) erzielt. Bei wiederholter Zugabe von CaCl_2 erweitert sich die neutrale Zone der Phosphate bis zum doppelten Wert, ohne daß der Aciditätsgrad gegen Helianthin geändert würde (vgl. FERNBACH u. HUBERT, C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 293; C. 1900. II. 586). — Gemische von Phosphor- u. Weinsäure. Die CaCl_2 -Zugabe übt bei der Neutralisation dieser Säuren einen entgegengesetzten Einfluß aus: die neutrale Zone der einen neigt zum Verschwinden, die der anderen sich zu verdoppeln. Bei Gemischen äquimolekularer Mengen tritt Additivität des Phänomens ein: durch Kompensation bleibt die Ausdehnung der neutralen Zone so gut wie unverändert. Vf. weist zum Schluß auf die etwaige Rolle derartiger Erscheinungen bei biol. Prozessen hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 136—138.) SIELISCH.

Olof Svanberg und Knut Sjöberg, *Über Methyläthylketonxylosen und gemischt ketonylierte Verbindungen der Xylose.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 883; C. 1923. III. 743.) Zur gleichzeitigen Darst. der Mono- u. Dimethyläthylketonxylose wurde Xylose (10 g) mit Methyläthylketon (300 ccm) u. H_2SO_4 (10 ccm) geschüttelt, unter Kühlung mit konz. NaOH neutralisiert, nach Filtration die Hauptmengen Keton u. W. im Vakuum abdest., der Dest.-Rückstand zuerst mit Ä. mehrmals extrahiert u. schließlich der in PAe. unl. Teil mit Essigester aufgenommen. Nach Verdunsten des PAe. im Vakuum wird (zuletzt im Hochvakuum) fraktioniert dest., wobei zwischen 35—50° eine kleine Menge eines leichtfl. Destillats (Kondensationsprod. des Ketons?) erhalten wird, u. bei 104—106° als dickfl. Öl die Hauptmenge (ca. 4 g) des Diketonzuckers. Die Essigesterlsg., welche hauptsächlich die Monoverb. enthält, wird ebenfalls im Vakuum eingedunstet u. der Rückstand im Hochvakuum dest. Man erhält so ein bei 127—129° sd. Destillat (3—4 g) von 1,2-Methyläthylketonxylose, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. In W. u. fast allen organ. Lösungsm. l., in Ä. leichter l. als das Acetonderiv., in PAe. wl. Fehlingsche Lsg. wird nicht direkt reduziert. $[\text{D}]_{15}^{20} 1,04$; $[\alpha]_{\text{H}_g}^20$ gelb = $-8,0^\circ$ (1,5100 g in 25 ccm W., 2-dm-Rohr). — 1,2,4,5(?) -Dimethyläthylketonxylose, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$. 1 Tl. löst sich in 180 Tln. W. bei Zimmertemp. Spezif. Drehung $+0,18 \pm 0,01$ (0,517 g in 100 ccm W.); $[\alpha]_{\text{H}_g}^20$ gelb = $+17,4^\circ$ bzw. $17,0^\circ$. — Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der partiellen Hydrolyse der Diketonverb. von derselben Größenordnung wie im Falle der Diacetonxylose. Die Überführung in Monoverb. kann in der Weise ausgeführt werden, daß man Diketonxylose mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge verd. HCl mehrere Stdn. schüttelt. — 1,2-Aceton-4,5(?) -methyläthylxylose, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$, aus Mono-

acetonxylose (5 g) durch 8-std. Behandeln mit trockenem H_2SO_4 (5 ccm)-haltigem *Methyläthylketon* (150 ccm) bei Zimmertemp. Als in PAe. 1. Prod. werden 2,5 g eines im Hochvakuum bei 104–105° sd. Öles erhalten, dessen Eigenschaften zwischen denen der Diaceton- u. Diketonverb. liegen. Löslichkeit in W.: 1 Tl. in 125 Tln.; spezif. Drehung +16°; $[\alpha]_{H_g}$ gelb = +16,1 ± 0,5°. — *1,2-Methyläthylketon-4,5 (?)acetonxylose*, $C_{12}H_{20}O_5$. *Monomethyläthylketonxylose* (5 g) wird in trockenem Aceton (100 ccm), das H_2SO_4 (2,5 ccm) enthält, gel., nach 2-std. Schütteln bei Zimmertemp. wird die Lsg. mit NaOH neutralisiert u. wie oben beschrieben weiter behandelt. Dickfl. Öl, Kp. im Hochvakuum 102–104°. Löslichkeit in W.: 1:80. Drehung: +0,385° (1,2230 g in 100 ccm W.); $[\alpha]_{H_g}$ gelb = +15,7 ± 0,5°. — Analytisches: Die Titrationsmethode nach MESSINGER (für Aceton) läßt sich ebensogut zur *Best. von Methyläthylketon* verwenden (jedem Mol. Keton entspricht genau dieselbe Menge J wie bei der Acetonbest.). Das zu analysierende Ketonderiv. wird z. B. in 10 ccm W. mit 0,25 ccm konz. H_2SO_4 1 Stde. bei Wasserbadwärme hydrolysiert, die Lsg. mit 5 ccm 25%ig. NaOH u. 5 ccm 0,1-n. Jodlsg. (mit 12,7 g KJ pro l) versetzt, nach 4–5 Min. wieder mit 5 ccm 25%ig. H_2SO_4 angesäuert u. sofort mit 0,0888-n. Thiosulfatlsg. titriert (am Schluß der Titration mit einigen Tropfen Stärkelsg.). Bei Verwendung von Mikrobüretten, insbesondere nach BANG, läßt sich die Titration auf mindestens $\frac{1}{200}$ ccm genau ausführen. Für den J-Verbrauch des Kohlenhydrats ist eine kleine Korrektur erforderlich, die nicht mehr als 2,5–5% des gesamten J-Verbrauchs ausmacht. — Sämtliche Monoketonverb. der Xylose drehen negativ, die Diverbb. dagegen positiv. Eine Äthylgruppe im Ketonring ändert die Drehung stets im positiven Sinne, d. h. sie vermehrt eine Rechtsdrehung, vermindert eine Linksdrehung des entsprechenden Acetonderiv. beim Austausch einer Acetongruppe gegen Methyläthylketon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1448–53. Stockholm, Hochschule.) BUGGE.

D. Costa, *Ein Magnesylderivat der Cellulose*. Bei der Einw. von C_2H_5MgBr auf fein verteiltes Filtrierpapier in Ae. bildet sich eine graugrüne Substanz von der Zus. $C_6H_7O_5MgBr \cdot C_4H_{10}O$, die durch W. in Cellulose u. $MgBrOH$ zerlegt wird. In der Cellulose ist also nur ein reaktionsfähiges OH enthalten. (Gazz. chim. ital. 52. II. 362–65. 1922. Triest, Museo Commerciale.) OHLE.

C. Neuberg, *Vom Abbau der Cellulose in der Natur*. Übersichtsreferat über unsere bisherigen Kenntnisse über den bakteriellen Abbau der Cellulose unter Hinweis auf eine neue Arbeit vom Vf. mit R. COHN, durch welche das intermediäre Auftreten von Acetaldehyd bei der H_2 - wie bei der CH_4 -Gärung der Cellulose mit Hilfe der üblichen Abfangsverfahren nachgewiesen werden konnte. (Naturwissenschaften 11. 657–59. Berlin-Dahlem.) OHLE.

S. C. J. Olivier, *Die Benzolformel nach Lely*. (Vgl. dazu LELY, Chem. Weekblad 20. 244; C. 1923. III. 613.) Die synchrone Rotation der Atome oder Atomgruppen nach LELY (vgl. Chem. Weekblad 19. 593; C. 1923. I. 906) wird durch nichts als nur die Überlegung gestützt, daß sonst die Formel nach LELY unhaltbar ist; ferner müßte man nach LELY annehmen, daß die rotierenden Atomgruppen durch keinerlei äußere Einflüsse beeinflussbar sind, selbst auch nicht die Phase der Bewegung, was unwahrscheinlich ist. Die von LELY angeführten Beispiele lassen auch entgegengesetzte Schlüsse zu. (Chem. Weekblad 20. 27–28. Wageningen.) GROSZFELD.

H. J. Prins, *Welchen Forderungen muß eine Benzolformel genügen?* Die Benzolformel muß erklären, warum die Substitution auf andere Weise verläuft als in der aliphatischen Chemie, wo derartige Substitutionen ohne erhebliche Nebenrkk. fast nicht vorkommen. Die Formel von LELY (vgl. Chem. Weekblad 19. 593; C. 1923. I. 906) genügt noch weniger als die von KEKULÉ, weil die in ersterer vorkommenden Dreiringe wie in Sabinen u. Derivv. leicht hydratisierbar sein müßten. Ein mono-

substituiertes Bzl. müßte Struktur u. Eigenschaften entsprechend $>C\begin{matrix} H \\ < \\ R \end{matrix}$ besitzen, was Erfahrungstatsachen widerspricht. Hydrochinon müßte die unbeständige Gruppe $>C\begin{matrix} -OH \\ | \\ -OH \end{matrix}$ enthalten, die leicht in $>C-O$ übergeht; fast keine Verb., entstanden durch Ersatz von 2 H-Atomen durch ein zweiwertiges Radikal, ist bekannt. Die leichte Ringb., die erfahrungsgemäß bei Orthoderivv. eintritt, mußte nach LELY noch leichter bei Paraderivv. eintreten, was nicht der Fall ist. (Chem. Weekblad 20. 28—29. Hilversum.) GROSZFELD.

H. A. J. Schoutissen, *Über die Strukturformel des Benzols*. Die Formel von LELY (vgl. Chem. Weekblad 19. 593; C. 1923. I. 906) ist als durchaus willkürlich anzusehen, da nach ihr infolge der räumlichen Atomanordnung im erfahrungsgemäß sehr stabilen Bzl. große Spannungen herrschen müßten; ebenso willkürlich ist die synchrone Rotation von 2 der 4 Valenzelektronen. Ringbildung an den orthoständigen H-Atomen, wie bei der Chinolinsynthese von SKRAUP oder der Naphthalinsynthese nach ARONHEIM, sind mit dem Grundsatz der synchronen Rotationen nicht mehr vereinbar. Auf Grund der Theorie von LEWIS-LANGMUIR stellte FRASER (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 188; C. 1922. III. 494) bereits eine Raumformel des Bzls. auf. An Hand einiger Modelle (Abb. im Original) wird auf Grund der gleichen Theorie eine Atomanordnung abgeleitet, die den Vorstellungen von ARMSTRONG, BAEYER u. CLÄUS entspricht, aber die räumliche Anordnung der Elektronen berücksichtigt. (Chem. Weekblad 20. 29—31. Delft.) GROSZFELD.

C. W. A. Lely, *Eine Antwort in Sache der Benzoltheorie*. Die vom Vf. vorgeschlagene Benzolformel u. „Theorie der synchronen Rotation“ wurde von OLIVIER, PRINS u. SCHOUTISSEN (vorst. Ref.) als die experimentellen Tatsachen nicht erklärend u. mit ihnen zum Teil im Widerspruch stehend abgelehnt. Vf. führt eine Reihe von Gründen für seine Theorie an. (Chem. Weekblad. 20. 82—83. Worth-Rheden.) BECKER.

G. Charrier, *Über m-Tertiäramyltoluol (3-Tertiäramyl-1-methylbenzol)*. Bei der Einw. von Tertiäramylchlorid auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ entsteht die gleiche Substanz, die von ESSNER u. GOSSIN (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 42. 213) u. früheren Autoren durch Kondensation von Toluol mit as. Amylchlorid bzw. dem 1,1-Dimethyl-3-chlorpropan oder Amylen dargestellt worden war. In Analogie mit dem Verb. der isomeren Butylchloride unter den gleichen Bedingungen nimmt Vf. an, daß das tertiäre Chlorid das stabilste ist u. die anderen sich unter dem Einfluß des $AlCl_3$ erst in dieses umlagern, ehe sie mit Toluol reagieren. Vf. schreibt daher diesem Kondensationsprod. im Gegensatz zum Beilstein (3. Aufl. II. 36) die Konst. eines 1-Methyl-3-tertiäramylbenzols zu.

Versuche. Mitbearbeitet von M. Gallotti und E. Zappelli, 1-Methyl-3-tertiäramylbenzol $C_{15}H_{18}$, farblose, lichtbrechende Fl. vom Kp. 208—209°, die bei -20° noch nicht erstarrt, in W. prakt. unl., aber mit Wasserdampf flüchtig ist, mit organ. Lösungsm. leicht mischbar. D_4 wurde bei folgenden Tempp. bestimmt: -20° 0,8930, -10° 0,8888, 0° 0,8817, 10° 0,8774, 20° 0,8673, 30° 0,8602, 40° 0,8524, 50° 0,8454, 60° 0,8337, 70° 0,8304, 80° 0,8229, 90° 0,8161, 100° 0,8082. Bei der Oxydation des KW-Stoffs mit $KMnO_4$ oder verd. HNO_3 konnte nur Isophthalsäure isoliert werden; Zwischenprod. der Oxydation wurden nicht gefaßt. — Bei der Nitrierung mit rauchender HNO_3 (D. 1,52) bei -10° entstehen 2 isomere Mononitroderivv., $C_{15}H_{17}O_2N$, von denen das Hauptprod. Kp.₁₃₂ 220—223° u. Kp.₂₅ 160 bis 161° u. D_4 1,0675 hat. Das Isomere hat Kp.₂₅ 165—169° u. D_4 1,0825. Beide Verb. sind hellgelbe, in Kältemischung nicht erstarrende Öle von starkem u. wenig angenehmen Moschusgeruch. — Bei der Chlorierung in Ggw. von J bei 0° bilden sich ebenfalls 2 isomere Monochlorderivv., $C_{15}H_{17}Cl$, vom Kp. 242—443°

u. $D_4 = 0,9769$ bzw. Kp. 247–248° u. D_4 1,0111. Beide sind stark lichtbrechende Fl. von angenehmem anisartigen Geruch, die auch bei -25° nicht erstarrten, in W. unl., aber mit organ. Lösungsm. mischbar sind. — Die Bromierung, die im Dunkeln u. ohne Katalysatoren ausgeführt wurde, lieferte nur 1 Reaktionsprod., $C_{12}H_{17}Br$, vom Kp. 262–264° u. D_4 1,2143, stark lichtbrechende Fl. die bei -25° noch nicht fest wird. (Gazz. chim. ital. 52. II. 317–23. 1922. Pavia, Univ.)

OHLE.

Robert Kremann und Otto Mauermann, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. 38. Mitteilung. *Die binären Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit Trinitrobenzol bzw. Trinitrobenzol.* (37. vgl. Monatshefte f. Chemie 43. 269; C. 1923. III. 302.) Führt man in Benzolkohlenwasserstoffe eine dritte Nitrogruppe ein, so wird die Affinität der Nitro-KW-Stoffe zu den Diaminen so stark erhöht, daß in allen Kombinationen die Entstehung von Verb., u. zwar im äquimolekularen Verhältnis der jeweiligen beiden Komponenten im Schmelzfluß dargestellt werden kann. — System *Trinitrobenzol-o-Phenylendiamin.* F. der Verb. 163°; Eutektica bei 92° u. 93% Diamin u. bei 108° u. 3% Diamin. — System *Trinitrotoluol-o-Phenylendiamin.* F. der Verb. 97,5°; Eutektica bei 83° u. 57% Diamin u. bei 65° u. 9% Diamin. — System *Trinitrotoluol-m-Phenylendiamin.* F. der Verb. 105°; Eutektica bei 57,5° u. 90,5% Diamin u. bei 70° u. 6% Diamin. — System *Trinitrobenzol-m-Phenylendiamin.* F. der Verb. 168°; Eutektica bei 45° u. 82% Diamin u. bei 105° u. 7% Diamin. — System *Trinitrotoluol-p-Phenylendiamin.* F. der Verb. 93°; Eutektica bei 88° u. 38% Diamin u. bei 64° u. 8% Diamin. — System *Trinitrobenzol-p-Phenylendiamin.* F. der Verb. 145,5°; Eutektica bei 106° u. 64% Diamin u. bei 101,5° u. 9% Diamin. (Monatshefte f. Chemie 43. 315–20; Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIIb. 267–72. Graz, Univ.)

OHLE.

Robert Kremann, Otto Mauermann, Robert Müller II und Wilhelm Böler, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. 39. Mitteilung. *Einige binäre Systeme von Triphenylmethan, Triphenylcarbinol bzw. Trimethylcarbinol mit anderen Komponenten. Die Systeme von Triphenylmethan mit m- u. o-Phenylendiamin* (38. vgl. vorst. Ref.) Das Zustandsdiagramm des bereits früher (Monatshefte f. Chemie 42. 117; C. 1922. I. 452) untersuchten Systems *Triphenylmethan-m-Phenylendiamin* wird nochmals aufgenommen, wobei die früheren Ergebnisse bestätigt werden konnten, u. durch Ermittlung der Zeitabkühlungskurven im Gebiet der Mischungslücke vervollständigt. Würde sich in diesem Bereich Triphenylmethan abscheiden, so müßten bei der nonvarianten temp. der Krystallisation aus Systemen mit 2 fl. Phasen die Haltzeiten bei der Zus. der Triphenylmethanreichen Phase ein Maximum zeigen u. die eutekt. Haltzeiten bis gegen reines Triphenylmethan auftreten. Scheidet sich hingegen im Bereich der Mischungslücke eine Verb. der beiden Komponenten ab, so müßte das Maximum der Haltzeiten für die nonvariante Temp. der Krystallisation bei der Zus. dieser Verb. liegen u. die eutekt. Haltzeiten bei der Zus. der Verb. gegen O konvergieren. Da sich das System *Triphenylmethan-m-Phenylendiamin* entsprechend der letzten Überlegung verhält, also die Haltzeiten der Krystallisation aus beiden fl. Phasen bei der Zus. der äquimolekularen Verb. ein Maximum zeigen und die eutekt. Haltpunkte verschwinden, ist anzunehmen, daß die beiden Komponenten eine Verb. bilden. — Mit *o-Phenylendiamin* verbindet sich dagegen *Triphenylmethan* nicht. Das Gebiet der Mischungslücke reicht im System *Triphenylmethan-m-Phenylendiamin* von 25–93% Triphenylmethan bei einer Temp. der primären Krystallisation von 80°, im System *Triphenylmethan-o-Phenylendiamin* von 29–50% Triphenylmethan bei einer Temp. der primären Krystallisation von 89°. Die Eutektica der Systeme von Triphenylmethan mit *m-Phenylendiamin* liegen bei 58° u. 4% Triphenylmethan, mit *o-Phenylendiamin* bei 76,5° u. 12,5% Triphenylmethan.

Das System von Triphenylmethan mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und Triphenylcarbinol. In beiden Fällen läßt sich die B. einer Verb. nicht nachweisen. Das Eutekticum mit 1, 2, 4-Dinitrophenol liegt bei 81° u. 86% Triphenylmethan, mit Triphenylcarbinol bei 78° u. 17% Triphenylcarbinol. — *Die Systeme der 3 isomeren Nitrophenole und 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Trimethylcarbinol, bzw. von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Triphenylcarbinol.* Trimethylcarbinol bildet mit den 3 isomeren Nitrophenolen Verbb. im Molverhältnis 2:1, während die Verbb. der 3 Nitrophenole mit Triphenylcarbinol in äquimolekularem Verhältnis vorliegen. Mit Dinitrophenol liefert Trimethylcarbinol eine äquimolekulare Verb., Triphenylcarbinol keine Verb. Die experimentellen Daten folgen: In den Systemen von Trimethylcarbinol mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol liegt der F. der Verb. bei 36°, u. die Eutektica bei 11° u. 31°, bzw. 34°, 1° u. 28°, bzw. 37°, 7° u. 28°; in den Systemen von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Trimethylcarbinol bei 89°, 85° u. 20°; Triphenylcarbinol u. 1, 2, 4-Dinitrophenol zeigen ein Eutekticum bei 100,5°.

Die Systeme von Naphthalin und Trimethyl- bzw. Triphenylcarbinol. In beiden Fällen treten keine Verbb. auf. Die Eutektica liegen im System mit Triphenylcarbinol bei 69° u. 30% Triphenylcarbinol, im System mit Trimethylcarbinol bei 19° u. 95% Carbinol. Daraus geht hervor, daß in den Verbb. der beiden Carbinole mit α - bzw. β Naphthylamin nicht die benzoiden Restvalenzen des Naphthalinkerns an sich die Träger der Verbindungsfähigkeit sind, sondern daß diese erst durch Einführung der Aminogruppen zur Bindung der beiden Alkohole befähigt sind. (Monatshefte f. Chemie 43. 321—33; Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIIb. 273—85. (Graz.)

OHLE.

Robert Kremann, Otto Mauermann und Victor Oswald, *Über den Einfluß von Substitutionen in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* 40. Mitteilung. *Die binären Lösungsgleichgewichte von Säureamiden mit Säureanhydriden sowie mit Säuren* (39. vgl. vorst. Ref.). Frühere Unterss. über die Rk. zwischen Acetamid u. Essigsäureanhydrid (vgl. Monatshefte f. Chemie 43. 139; C. 1923. I. 1351) machten eine intermediäre B. einer Verb. von Acetamid mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid sehr wahrscheinlich. Es wurden daher die Schmelzlinien der Systeme von Acetamid u. Benzamid mit Essigsäure, Benzoesäure u. ihren Anhydriden festgestellt. Beim System Acetamid-Benzoesäureanhydrid läßt sich bei sehr vorsichtigem u. schnellem Arbeiten mittels des Zustandsdiagramms die B. einer äquimolekularen Verb. vom F. 84° nachweisen, deren Eutektica mit Acetamid bei 78° u. 25% Benzoesäureanhydrid, mit Benzoesäureanhydrid bei 36° u. 93% desselben liegen. Nimmt man die Best. der primären Krystallisationstemp. nicht sofort nach dem Aufschmelzen der Mischung vor, sondern erst nach einiger Zeit, so läßt sich im Zustandsdiagramm die B. der obigen Verb. nicht mehr erkennen. In den Systemen von Acetamid mit Acetanhydrid, sowie von Benzamid mit Acetanhydrid bzw. Benzoesäureanhydrid ließen sich keine Anhaltspunkte für die Entstehung von Verbb. gewinnen. In den beiden ersten Fällen konnte das Zustandsdiagramm nur bis zu 90 Mol-% Acetanhydrid aufgenommen werden. Dabei ließ sich kein Eutektikum feststellen. Das letzte System konnte vollständig untersucht werden. Das Eutekticum liegt bei 37° u. 91—92 Mol-% Benzoesäureanhydrid. — Acetamid bildet mit Essigsäure eine äquimolekulare Verb., deren F. (5,5°) mit dem Eutektikum derselben mit Acetamid zusammenfällt, während ihr Eutekticum mit Eg. bei — 16,5° und 69,5% Eg. liegt. — Mit Benzoesäure liefert Acetamid keine Verb.; das Eutekticum dieses Systems liegt bei 38° u. 56% Benzoesäure. Benzamid gibt weder mit Eg. noch mit Benzoesäure Verbb., sondern einfache Eutektica bei — 2° u. 73% Eg., bzgl. 78° im Konzentrationsgebiet zwischen 45,5 u. 47,5% Benzoesäure. Die eutekt. Horizontale liegt jedoch bei 79,5°. Entweder sind also die FF. in der Nähe des Eutekticums zu tief bestimmt, oder aber es liegt im oben angeführten Konzentrationsbereich die

Schmelzlinie einer Verb. der beiden Komponenten vor. (Monatshefte f. Chemie 43. 335—43; Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIIb. 287—95. 1922. Graz.) OHLE.

Dino Bigiavi und Gino Carrara, *Darstellung einiger Azoderivate*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 109; C. 1923. I. 1370) Bei der Einw. von HNO_2 auf *Oxyderiv. des Azobenzols*, bezw. des *Azoxybenzols* tritt der NO_2 -Rest immer nur in den Benzolring ein, der eine OH-Gruppe enthält (u. zwar in o Stellung zu dieser), bezw. (bei den Azoxyverb. außerdem) mit dem 3-wertigen N verbunden ist. Nur beim *p,p'*-Dioxyazobenzol treten als Nebenprodd. *p-Nitrophenol* u. ein dem *Azochinhydrone ähnlicher Körper vom F. 174°* auf. — *p,p'*-Dioxyazobenzol wurde nach WILLSTÄTTER u. BENZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3495; C. 1906. II. 1649) mit der Abänderung dargestellt, daß wasserfreies KOH (KAHLBAUM) angewendet u. die Versuchstemp. auf 210° erhöht wurde, bei welcher die Rk. nach ca. $\frac{1}{4}$ Sde. beendet ist. Ausbeute 60—70% statt 36—42%. — *p,p'*-Dioxyazoxybenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus der vorstehenden Verb. durch Oxydation mit H_2O_2 in Eg., aus verd. A. rötlichgelbe Nadeln vom F. 224° (Zers.) die bei 100° ihr Krystallw. verlieren. Aus *p-Nitrosophenol* u. *Phenylhydrazin* nach O. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2616) konnten Vf. diese Verb. nicht gewinnen. *Diacetylverb.*, in analoger Weise dargestellt, aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 163°. — *m-Nitro-p-oxo-azobenzol*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$, aus Bzl. hellgelbe Stäbchen, F. 128°. — *m-Nitro-p-oxo-azobenzol*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, aus Bzl. grünlich gelbe Tafeln, aus A. Nadeln F. 125°. — *m-Nitro-p,p'-dioxyazoxybenzol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3$, aus verd. A. rötlichgelbe Stäbchen, F. 193° (Zers.). — *m,m'-Dinitro-p,p'-dioxyazobenzol*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4$, aus Eg. grünlichgelbe Krystalle, F. 236° (Zers.). — Die als Nebenprod. entstehende Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ ist ein schwarzes, amorphes Pulver vom F. 174° (Zers.), unl. in verd. Alkalien u. den meisten organ. Lösungsm. (Gazz. chim. ital. 53. 285—90. Florenz) OHLE.

H. Freundlich, R. Stern und H. Zocher, *Kolloidchemische Beobachtungen an Salvarsan und Neosalvarsan*. (Vgl. BINZ, BAUER u. HALLSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 416; C. 1920. I. 753.) Im Spaltultramikroskop zeigte sich, daß ein Teil des Salvarsans wie des Neosalvarsans in kolloider Lsg. vorhanden ist. Beide Substanzen treten in ihren Lsgg. als Semikolloide auf, enthalten also ion- wie kolloid-disperse Anteile, sie sind ferner wie die Seifen Kolloidelektrolyte, enthalten also in ihren Lsgg. gewöhnliche u. Kolloidionen. Aus konz. Salvarsanlsgg. scheiden sich doppelbrechende Tröpfchen ab; wahrscheinlich handelt es sich wie bei der *10-Bromphenanthren-3- oder 6-sulfosäure* (vgl. SANDQUIST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2054. Kolloid-Ztschr. 19. 113; C. 1916. I. 107. 1917. I. 1098) um eine anisotrope Fl., die aus einer konz. Lsg. besteht. (Biochem. Ztschr. 138. 307—17. Dablen, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie.) WOLFF.

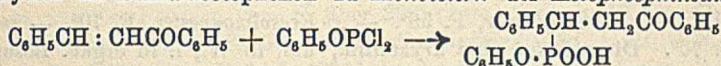
E. Chabanier, *Die Derivate des Aminoarsenobenzols und ihre Farbe*. Im Anschluß an eine Arbeit von CHRISTIANSEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2202; C. 1922. III. 191) weist Vf. darauf hin, daß die Giftigkeit der im Handel befindlichen Salvarsanpräparate mit der Farbe abnimmt. Daß die Farbe nicht eine Eigenschaft des Salvarsans bezw. seines Methylensulfoxylats ist, glaubt Vf. daraus ableiten zu können, daß das Chlorhydrat des Aminoarsenobenzols farblos ist u. daher der Gruppe $-\text{As}=\text{As}-$ keine chromophoren Eigenschaften zugeschrieben werden könnten. (Moniteur scient. [5] 13. 102—3.) OHLE.

J. B. Conant, V. H. Wallingford und S. S. Gandheker, *Additionsreaktionen der Phosphorhaloide*. VII. *Die Addition von Alkoxy- und Aroxychlorphosphinen an Carbonylverbindungen*. (VI. vgl. CONANT, BRAVERMANN u. HUSSEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 165; C. 1923. III. 747.) *Phosphorhaloide* der Zus. APCl_4 u. A_2PCl ($\text{A} = \text{R}$ oder RO) verbinden sich mit *Carbonylverb.* in derselben Weise wie PCl_5 . — Die Anlagerung von *Monophenoxy-, Monomethoxy- u. Monoäthoxy-*

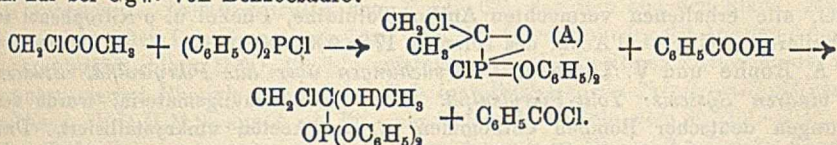
dichlorphosphin am Benzaldehyd wurde bewirkt, indem man die Komponenten in Eg. bei Zimmertemp. zusammenbrachte:



Beim Eingießen in W. fallen die Ester als Öle aus; sie sind l. in Na_2CO_3 . — Monophenoxy- u. Monomethoxydichlorphosphin addierten sich bei Ggw. von Essigsäureanhydrid an Benzalacetophenon zu Monoestern der Ketophosphinsäure, z. B.:



Diphenoxychlorphosphin wurde an Benzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon, Benzalacetophenon u. Chloraceton angelagert. Im letzteren Fall verläuft die Rk. nur bei Ggw. von Benzoesäure:

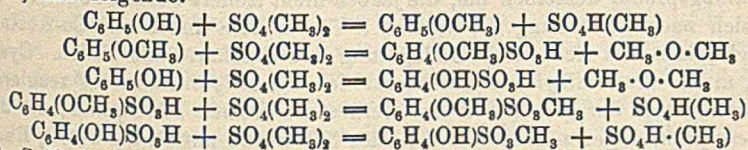


Diphenoxychlorphosphin wurde durch Erhitzen von PCl_5 mit $(C_6H_5O)_3P$ im Rohr dargestellt.

Experimentelles. Diphenylester der Oxybenzylphosphinsäure, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot PO(OC_6H_5)_2 = C_{19}H_{17}O_4P$. Aus CH_3OH , F. 146° , unl. in Bzl., W. u. Na_2CO_3 -Lsg. — Diphenylester der α -Oxyisopropylphosphinsäure, $C_{15}H_{17}O_4P$. Aus PAe., F. 113 bis 114° . — Acetylderiv., $C_{17}H_{19}O_5P$. Aus PAe., F. $72-72,5^\circ$. — Diphenylester der α -Oxy- α -methylpropylphosphinsäure, $C_{16}H_{19}O_4P$. Aus A., F. $128,5^\circ$. — Diphenylester der α -Oxy- α -methylbenzylphosphinsäure, $C_{20}H_{19}O_4P$. Aus A., F. $143,5^\circ$. — Diphenylester der α -Oxy- α -methyl- β -chloräthylphosphinsäure, $C_{15}H_{15}O_4PCl$, F. 119° . — Diphenoxychlorphosphin. Man erhitzt PCl_5 ($1/2$ Mol.) mit Triphenoxyphosphin (1 Mol.) im Rohr 8 Stdn. auf 150° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 762—68. Cambridge [Mass.]) SONN.

Leonard Anderson, Salvarsandiglucosid. Vf. reklamiert für das von AUBREY u. DORMOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 819; C. 1923. III. 369) beschriebene Diglucosidiodoxydiaminoarsenobenzol die durch Patent (Boots Pure Drug Co. Ltd. u. ANDERSON, E. P. 177283; C. 1922. IV. 837) geschützte Priorität. (Chemistry and Ind. 42. 55. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd.) BEHRLE.

L. J. Simon und M. Fréjacques, Methylierende und sulfurierende Wirkung des Dimethylsulfats auf die Phenole bei Abwesenheit von Wasser. Während bei der Einw. des Dimethylsulfates auf Phenole in wss. alkal. Lsg. in glatter Rk. nur die Methyläther entstehen, findet bei Abwesenheit von W. u. Alkali neben der Methylierung auch Sulfurierung statt. Werden äquimolekulare Mengen Phenol u. Dimethylsulfat auf $100-120^\circ$ erhitzt, so entweichen beträchtliche Mengen Methyläther, die etwas Anisol mitführen. Die Ätherentw. ist über 2 Stdn. lang nachweisbar, doch wird das Erhitzen erst nach längerer Zeit abgebrochen. Die Rkk., die sich abspielen, sind folgende:

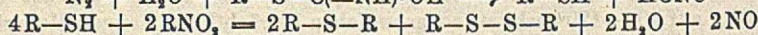
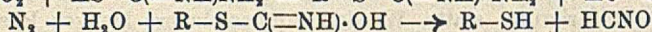
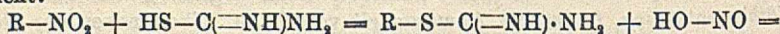


Die Sulfosäuren u. Ester werden durch Zugabe von W. u. Ä. getrennt, die Ester mit Hilfe von NaOH. 60% des Phenols werden als Sulfosäuren gewonnen, unter denen die Phenolsulfonsäure vorherrscht. — Wird Anisol der gleichen Rk. unterworfen, so sind die Verhältnisse analog, nur überwiegt diesmal die Anisol-

sulfonsäure, neben der durch Entmethylierung etwas Phenolsulfonsäure entsteht. Die B. von Methyläther, etwa 60%, vom Dimethylsulfat, hängt z. T. mit dieser Entmethylierung zusammen. Das angewandte Phenol geht zu 16% in Phenolsulfosäureester u. zu 3% in Anisolsulfosäureester über, das Anisol entsprechend zu 3 u. 25%. — Bei den *Kresolen* treten dieselben Erscheinungen auf. Es konnten so die bislang nicht erhaltenen Sulfosäureester gewonnen werden. — *o-Kresolmonoester*, F. 93°. — *o-Kresoldiester*, F. 58°. — *p-Kresolmonoester*, F. 70°. — *p-Kresoldiester*, F. 70°. Diese Ester sind krystallin., unl. in W., l. in organ. Lösungsm. im gewöhnlichen Vakuum nicht destillierbar, wohl aber im Vakuum von 1–2 mm zwischen 150 u. 160°. Die Isomerieverhältnisse dieser Sulfosäureester bleiben unentschieden. — Die erhaltenen Sulfosäureester sind auch ihrerseits Methylierungsmittel, alle erhaltenen vermochten Anilin, Toluidine, Phenol u. *o*-Nitrophenol zu methylieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 900–902.) SIELISCH.

A. Roche und V. Thomas, *Untersuchungen über das Pikrylsulfid. Studium des binären Systems: Tolit-Pikrylsulfid.* Das Untersuchungsmaterial wurde den Ladungen deutscher Bomben entnommen u. aus Aceton umkrystallisiert. Dies Material hat die Eigenschaft, völlig zu schmelzen u. dann fast augenblicklich zu erstarren; gleichzeitig ändert sich die Farbe u. der F. liegt nun beträchtlich höher: FF. 211° u. 230,5° u. 213° u. 234° auf dem Block Maquenne. Das Prod., im Glasrohr erhitzt, schmilzt, entwickelt dann nitrose Dämpfe u. zerknallt gegen 300°. Zugabe von Tolit setzt diese Temp. herab; die Explosion ist dann viel heftiger. Die therm. Analyse zeigte, daß beide Komponenten im fl. Zustande in jedem Verhältnis mischbar sind. Das Eutekticum schm. bei 78,3° u. enthält 86,5% Tolit. — Das Studium der Gemische, die über 70% Pikrylsulfid enthielten, konnte wegen unvermeidbarer Belästigung der Experimentatoren (Blasenbildung) nicht durchgeführt werden. Bei den hierzu nötigen hohen Temp. sank der F. des Eutekticums, möglicherweise durch Zers. des Tolits. — Bei Mischungen, die in der Nähe des Eutekticums liegen, scheint eine Art doppelter Unterkühlung vorzuliegen. So sinkt z. B. bei einem Gehalt von 15% Pikrylsulfid die Temp. bis gegen 74,5°, steigt dann schnell auf 76,6°, erreicht 76,65°, fällt dann bis gegen 75,1°, um schließlich wieder auf 78,3° zu steigen. Eine Deutung kann nicht gegeben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 586–89.) SIELISCH.

Michele Giua und Antonio Ruggeri, *Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Sulfide.* I. *Aromat. Nitroverb.* mit labilen NO₂-Gruppen setzen sich mit *Thioharnstoff* in alkoh. Lsg. zu einem Gemisch von Sulfiden u. Disulfiden um. Der Reaktionsverlauf ist ziemlich kompliziert u. wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



(worum R den Komplex $-C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ des γ -Trinitrotoluols bedeutet). Die dabei entstehende HCNO setzt sich augenscheinlich mit A. zu Äthylurethan oder Umwandlungsprod. desselben um, die jedoch nicht isoliert werden konnten. Ferner lassen sich nach Entfernung der arom. S-Verb. CNS'-Ionen mit Co-Acetat oder Fe⁺⁺⁺ nachweisen, die sich durch Umlagerung des Thioharnstoffs bilden. Cyanamid entsteht nicht. Auch alkylierte Thioharnstoffe z. B. *Allylthioharnstoff* reagieren mit γ -Trinitrotoluol in der gleichen Weise, ferner die *aromat. Mercaptane*, die *aliph. (Äthylmercaptan)* dagegen nicht. Die B. des NO wurde mittels der FeSO₄-Rk. nachgewiesen. Unerlässlich scheint die Ggw. von A. zu sein. In Chlf. findet die Umsetzung nicht statt.

Versuche. *2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dimethylphenylsulfid*, C₁₄H₁₀O₈N₄S, aus Xylol hellgelbe Prismen, F. 189–190°, l. in w. A., Aceton u. Xylol, sonst swl. Die

alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien rotbraune Färbung. — *2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dimethylphenylsulfid*, $C_{14}H_{10}O_8N_4S_2$, aus Xylol leuchtendgelbe Blättchen, F. 263—265°, sonst durchweg swl. Mit rauchender HNO_3 wird es zu *4,6-Dinitro-m-toluolsulfosäure* oxydiert, die eine ll., hygroskop. gelbliche, amorphe M. darstellt, die wasserfrei zwischen 120—135° schm. Ihr Ba-Salz ist wl. in W. — *2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dimethylphenylsulfoxyd*, $C_{14}H_8O_9N_4S$, durch Behandlung des Sulfids mit HNO_3 (D. 1,5) gewonnen, aus Eg. Prismen vom F. über 260° (Zers), unl. in W., in den üblichen organ. Lösungsm. wl. — *2,4-Dinitro-5-methyldiphenylsulfid*, $C_{13}H_{10}O_4N_2S$, aus A. leuchtendgelbe Blättchen, F. 142—43°, l. in A., Chlf., Aceton, Eg. u. Bzl., unl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien dunkelrote Farbe. Bei der Umsetzung von γ -Trinitrotoluol mit *Phenylmercaptan*, wodurch diese Verb. erhalten wurde, entsteht als Nebenprod. *Diphenylsulfid* vom F. 61—62°, das sich aus den alkoh. Mutterlaugen in großen Lamellen abscheidet. Bei der Oxydation des *2,4-Dinitro-5-methyldiphenylsulfids* mit k. HNO_3 (D. 1,5) entsteht unter gleichzeitiger Nitrierung des noch unsubstituierten Phenyls (augenscheinlich in p-Stellung) ein *Trinitromethyldiphenylsulfoxyd*, $C_{13}H_8O_7N_3S$, aus A. + Eg. sehr hellgelbe Nadeln vom F. 203—204°, l. in Eg., Chlf., Bzl. u. Aceton, wl. in A. oder Ä., unl. in W. — *2,4-Dinitro-5-methyldiphenylsulfon*, $C_{13}H_{10}O_6N_2S$, aus dem entsprechenden Sulfid mit CrO_3 in Eg. (65 bis 70°), aus A. Blättchen, F. 164—165°, ll. in A., Eg., Bzl., Chlf., swl. in W. (Gazz. chim. ital. 53. 290—96. Turin, Polytechnikum.) OHLE.

A. Madnaveitia, *Über Oxydimethylbenzylamine*. Vf. stellt nach einem alten Bayerschen Patent (D. R. P. 92309) durch Kondensation von Phenol mit Formalin u. Dimethylamin das *o-Oxydimethylbenzylamin* (Kp.₁₈ 105—106°; $n_D^{15} = 1,5273$) mit 50% Ausbeute her; die Base ist mit Lackmus zu titrieren. F. des Pikrats 151°. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. Verseifen führt zu Saliretin. Wird bei der Kondensation Guajacol statt Phenol verwendet, so wird mit guter Ausbeute *p-Oxy-m-methoxy-N-dimethylbenzylamin* erhalten: Kp.₁₅ 147—148°; ölig, l. in W., mischbar mit A. u. Ä.; F. des Pikrats 202°, wl. in A., fast unl. in Ä., wl. in W. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhält man das Diacetat des Vanillinalkohols; Kp.₁₇ 185—190°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 259—64. 1921. Madrid.) W. A. Ro.

Robert Kremann, Sepp Sutter, Franz Sitte, Hubert Strzelba und Aladar Dobotzky, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. 37. Mitteilung. *Die Systeme von p-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIIb. 221—65. 1922. — C. 1923. III. 302.) OHLE.

L. J. Simon, *Einwirkung des Dimethylsulfats und des Kaliummethylsulfats in Abwesenheit von Wasser auf organische Monocarbonsäuren*. In bestimmten Fällen können freie, einfachere organ. Säuren bei Abwesenheit von W. vorteilhaft mit Dimethylsulfat u. mit Kaliummethylsulfat methyliert werden, während sonst in der Regel die Salze Verwendung finden. Bei der *Essigsäure* werden deutlich 2 Stufen beobachtet, die erste $CH_3 \cdot COOH + SO_4(CH_3)_2 = SO_4H \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOCH_3$ vollzieht sich gegen 120°, die zweite



etwas über 200°. Die Gesamtausbeute beträgt über 80% an Reinprod. Vorteilhaft wird das Gemenge vor dem Erhitzen eine Weile sich selbst überlassen. Es wurden ferner so methyliert die *Mono-, Di- u. Trichloressigsäure*, die *Propion-, Butter- u. Valeriansäure*; bei der *Benzoessäure* wurde an Reinprod. etwas über 50% erhalten. Die Reinigung erfolgt durch Kochen mit W. — Auch die Einw. des Dimethylsulfats auf Kaliumacetat u. Kaliumbicyacetat wurde untersucht. Auch hier folgten sich die beiden Rkk.: $CH_3COOH + SO_4(CH_3)_2 = SO_4KCH_3 + CH_3 \cdot COOCH_3$ u. $CH_3COOH + SO_4K \cdot CH_3 = SO_4KH + CH_3 \cdot COOCH_3$ zeitlich mit insgesamt 80% Ausbeute. Das Einzelstudium dieser beiden Rkk. zeigte, daß die Ausbeuten

der ersteren (= 70%) dadurch leiden, daß die Überdeckung des Acetats mit dem festen Kaliummethylsulfat stört. Die 2. Rk. liefert ebenfalls nur 70% Ausbeute, da $\text{SO}_4\text{K}\cdot\text{CH}_3$ gegen 200° bereits in Methyläther u. Pyrosulfat zerfällt. Benzoesäure konnte durch $\text{SO}_4\text{K}\cdot\text{CH}_3$ mit demselben Ergebnis wie durch $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ methyliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 583—86.) SIELISCH.

Gerald E. K. Branch und Donald S. Mc Kittrick, *Die Hydrolyse des o-Nitrobenzoesäuremethylesters in saurer Lösung*. Unter ident. Bedingungen wurden die Geschwindigkeiten u. die Gleichgewichte der Hydrolyse des *Methylesters* der *o-Nitrobenzoesäure* u. der *Benzoessäure* u. die Esterbildung der ersteren Säure untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß 1. die Gleichgewichte der substituierten u. der nicht substituierten Säure dieselben sind; 2. die Veresterung der Nitrobenzoesäure eine Rk. höherer Ordnung ist als die entsprechende hydrolyt. Spaltung u. 3. die Geschwindigkeit der Hydrolyse des *o-Nitrobenzoesäureesters* etwa $\frac{1}{20}$ von derjenigen des *Benzoessäureesters* ist. Das letztere Ergebnis ist im Widerspruch mit dem von KELLAS (Ztschr. f. physik. Ch. 24. 221) erhaltenen, der mit alkal. Lsgg. arbeitete, während Vf. Lsgg. benutzten, welche 0,25-n. H_2SO_4 neben 60% ig. CH_3OH enthielten. Man kann diese Unstimmigkeit durch die Annahme der B. einer komplexen Verb. mit dem H^- oder dem $\text{OH}'\text{-Ion}$ erklären, die der hydrolyt. Spaltung des Esters vorhergeht. Die Nitrogruppe begünstigt die B. des Komplexes mit dem $\text{OH}'\text{-Ion}$ u. andererseits die Dissoziation des Komplexes mit dem H^- -Ion, so daß ihre Anwesenheit die Rkk. in sauren Lsgg. verlangsamt u. diejenigen in bas. beschleunigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 321—27. Berkeley [Calif.]) BÖTTGER.

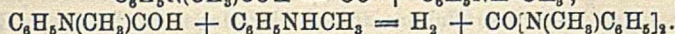
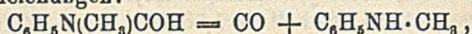
A. Mailhe, *Zersetzung aromatischer Formamide. Neue Darstellungsweise substituierter Harnstoffe*. Vf. erwartete, daß die arom. Formamide durch Al- oder Th-Oxyd gegen 400° dehydratisiert u. durch Umlagerung Nitrile gebildet würden im Sinne $\text{RNHCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RNC} \rightarrow \text{RCN}$. — Als er Formaniliddämpfe bei 400° über Al_2O_3 leitete, erhielt er CO u. ein bei $183\text{—}210^\circ$ sd. Öl, das sich in verd. HCl zum größten Teile löste u. aus Anilin u. wenig Benzonitril bestand, welches letzteres, von der sauren Lsg. abdekantiert, beim Kochen mit alkoh. KOH NH_3 entwickelte. Die Zers. erfolgt hauptsächlich im Sinne:



daneben erfolgt die erwartete B. von Nitril über das Carbylamin. Das gebildete W. reagiert mit letzterem im Sinne: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}$, ferner auch mit unzers. Formanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCOOH}$. Die Ameisensäure zerfällt zum Teil weiter in H_2 u. CO_2 , welche Gase nachgewiesen wurden. — Wurden Formaniliddämpfe über fein verteiltes Ni bei $340\text{—}350^\circ$ geleitet, so wurde CO aufgefangen, bei $400\text{—}410^\circ$ jedoch ein Gemisch aus 26% CO , 48% CO u. 26% H_2 . Weiter war Anilin gebildet, in dem Kristalle von *s. Diphenylharnstoff* schwammen. Die B. des letzteren erfolgt nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCONHC}_6\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2$. Dementsprechend entsteht beim langsamen Durchleiten der Dämpfe CO u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, bei schnellem Durchleiten dagegen tritt der *s. Harnstoff* auf. Das gebildete CO entstammt zum Teil der CO_2 ; $2\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{C}$. — Die Formamide der 3 Toluidine verhalten sich völlig analog. Das *o-Formotoluid* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NHCOH}$ liefert den *s. Di-o-tolylharnstoff*, F. 243° , das *m-Formotoluid* den *s. Di-m-tolylharnstoff*, F. 203° , u. das *p-Formotoluid* den *s. Di-p-tolylharnstoff*, F. 241° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 689—91.) SIELISCH.

A. Mailhe, *Neue Darstellungsweise tetrasubstituierter Harnstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Von disubstituierten Harnstoffen werden noch dargestellt: *s. Di-o-xyllylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_1\text{CH}_3)_2$, F. 236° . — *s. Dimethyläthylphenylharnstoff*, $\text{Co}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)_2$, F. 215° . Aus dem Formamid des Methyläthylanilins, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(1)(\text{C}_2\text{H}_5)(3)\text{NHCOH}$ (6). — Vf. wendet nunmehr diese Methode zur Darst. tetrasubstituierter Harnstoffe an, indem er von den Formamiden sek. arom. Amine

ausgeht. Beim Überleiten der Dämpfe von Methylphenylformamid über Ni bei 380–400° erhält er *s. Dimethylphenylharnstoff*, $\text{CO}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_2$, Kp. 245–246°, entsprechend den Gleichungen:



Äthyl-*o*-toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ gibt mit HCOOH das Formamid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$. Die Dämpfe des letzteren über Ni bei 410° liefern neben Äthyl-*o*-toluidin den *s. Diäthyl-*o*-tolylharnstoff*, $\text{CO}[\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3]_2$, Kp. 258 bis 260°. — Das Formamid des monoäthylierten *m*-Methyläthylanilins, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_3)(1)(\text{C}_2\text{H}_5)(3)[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)](6)$, über Ni bei 400° liefert den tetrasubstituierten Harnstoff $\text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)\text{C}_2\text{H}_5(3))]_2$, gelbe Fl., Kp. 295°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 903–5.)

SIELISCH.

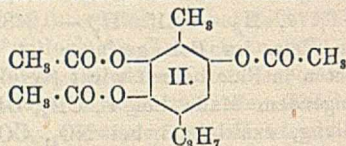
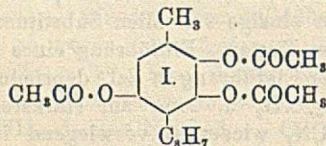
Fred. Swarts, *Refraktometrische Untersuchungen über die organischen Fluorverbindungen*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der refraktometr. Daten von größtenteils schon früher beschriebenen Verbb. Die Berechnung der Mol.-Refr. erfolgte nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel, die Berechnung der Atomrefr. nach dem Vorgang von EIJKMAN auf Grund des Substitutionsäquivalents $\text{AH} - \text{AX}$; die Berechnungsgrundlagen von EISENLOHR werden vielfach angegriffen. Die benutzten Werte von M_α , M_β , M_γ sind für CH_2 4,618, 4,688, 4,726, für H 1,079, 1,093, 1,135. Der mögliche Fehler in der beobachteten Mol.-Refr. beträgt 1‰, so daß 5‰ als Struktureinfluß gedeutet werden können. Für die Atomrefraktion von F ergibt sich aus den Alkylfluoriden als Mittelwert F_α 0,989, F_β 0,973, F_γ 1,005. Das Substitutionsäquivalent $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{F}$ (für H_α im Mittel 0,09) sinkt mit wachsender Kettenlänge, so daß ein spezif. Einfluß auf die Refraktion vorliegen u. auch für H angenommen werden muß. Substitution von F in der Essigsäure bewirkt eine auffallende, mit der Zahl der F-Atome steigende Zunahme der Mol.-Refr., die auf den schon bei den Alkoholen merklichen Einfluß des O zurückzuführen ist u. der acidifizierenden Wrkg. des F parallel geht. Die Unters. gemischter F-Halogenverbb. bot nichts Bemerkenswertes. Substitution von F in Äthylenverbb. ruft starke Depressionen der Refraktion hervor, die bei α -Fluorzimtsäuremethylester den enormen Wert $-2,069$ annimmt. Die Dispersion wird durch Eintritt von F durchschnittlich um 0,04 herabgedrückt, weitere F-Atome können eine Exaltation hervorrufen. Bei aromat. Verbb. wurde insbesondere der Einfluß der Stellung untersucht. Während bei *o*-Substitution Depression die Regel ist, überwiegt bei *p*-Stellung Exaltation. Substitution von F in Bzl. bewirkt die Depressionen $\text{H}_\alpha - 0,174$, $\text{H}_\beta - 0,215$, $\text{H}_\gamma - 0,248$. F ist der einzige von allen Substituenten, dessen Refr. im Bzl. geringer ist als in offenen Ketten. Einführung eines Substituenten in Fluorbenzol wirkt (verglichen mit der Einführung in Bzl.) deprimierend in steigendem Maße bei F, CH_3 , OH (?), O-C₂H₅, NH₂ u. zwar am stärksten in *p*-Stellung, exaltierend bei NO₂, CO₂-C₂H₅ u. CN, wiederum vorwiegend in *p*. Nächst C u. H erscheint F als der am meisten normale Substituent. Die Atomdispersion von F in aromat. Verbb. ist stets negativ. Die Möglichkeit anomaler Dispersion vorbehalten, läßt sich dies durch eine Einw. des F auf das gesamte Mol. erklären, wie sie sich auch in der Abhängigkeit der Refraktion vom Mol.-Gew. bei den Alkylfluoriden gezeigt hat. Während bei Cl, Br, J das nach der Formel von CAUCHY berechnete Atomvol. mit den von BRAGG ermittelten Werten gut übereinstimmt, findet sich bei F eine merkliche Abweichung. Die *Elektronenkonst. des F* stellt Vf. sich so vor, daß 6 Außenelektronen in ellipt. Bahnen eine Gruppe von oktaedr. Symmetrie bilden, während sich das siebente Außenelektron in einer von der Gruppe unabhängigen Bahn innerhalb derselben bewegt.

Neu beschrieben bzw. neu untersucht werden folgende Verbb.: *o*-Fluorbenzoesäureäthylester. F. $-21,3^\circ$; Kp.₇₆₀ 216–216,5°; D.^{22,2} 1,14519; $n_D^{22,3} = 1,48645$;

$n_D^{22,3} = 1,50180$. — *m*-Fluorbenzoesäurenitril. Aus *m*-Fluoranilin nach SANDMEYER. F. $-16,05^\circ$; K_p 182,6°; $D^{25} 1,1334$; $n_D^{25} = 1,4978$; $n_D^{25} = 1,51595$; $n_D^{25} = 1,52755$. — *m*-Fluorbenzoesäureäthylester. F. $-33,5^\circ$; K_p 208,8°; $D^{24} 1,13142$; $n_D^{24} = 1,47918$; $n_D^{24} = 1,49420$; $n_D^{24} = 1,50358$. — *m*-Trifluormethylfluorbenzol, $CF_3 \cdot C_6H_4F$. Aus *m*-Trifluortoluidin durch Diazotieren in HF-Lsg. Kp. $101,2^\circ$; $D^{16,9} 1,3021$; $n_D^{16,9} = 1,39863$; $n_D^{16,9} = 1,40947$; $n_D^{16,9} = 1,41620$. — *Trifluormethylcyclohexan*. F. $-103,4^\circ$; Kp. $103,20^\circ$; $D^{11,5} 1,0908$; $n_D^{11,5} = 1,37604$; $n_D^{11,5} = 1,38132$; $n_D^{11,5} = 1,38452$. — *Disfluormethylcyclohexan*. Kp. $129,2^\circ$; $D^{17} 1,01775$; $n_D^{17} = 1,40167$; $n_D^{17} = 1,40800$; $n_D^{17} = 1,41169$. — *Trifluoressigsäureäthylester*. Kp. 5° . $D^{16,7} 1,19529$; $n_D^{16,7} = 1,30783$; $n_D^{16,7} = 1,31237$; $n_D^{16,7} = 1,31527$. — *o*-Chlornitrobenzol. F. $32,45^\circ$; $D^{90,5} 1,2945$; $n_D^{90,5} = 1,52196$; $n_D^{90,5} = 1,54516$. — *m*-Chlornitrobenzol. F. $44,4^\circ$; $D^{90,5} 1,29505$; $n_D^{90,5} = 1,52709$; $n_D^{90,5} = 1,55100$. — *p*-Chlornitrobenzol. F. $82,95^\circ$; $D^{90,5} 1,2979$; $n_D^{90,5} = 1,53819$; $n_D^{90,5} = 1,56545$. — *o*-Chlorphenetol. Kp. $210,3^\circ$; $D^{24,2} 1,12993$; $n_D^{24,2} = 1,52333$; $n_D^{24,2} = 1,54014$. — *p*-Chlorphenetol. F. $20,9^\circ$; $D^{20,2} 1,12310$; $n_D^{20,2} = 1,52056$; $n_D^{20,2} = 1,53740$. — *m*-Nitrotoluol. $D^{14} 1,16446$; $n_D^{14} = 1,54323$; $n_D^{14} = 1,56692$; $n_D^{14} = 1,58149$. — *p*-Chloranilin. F. 70° ; $D^{87,2} 1,1556$; $n_D^{87,2} = 1,55460$; $n_D^{87,2} = 1,57793$; $n_D^{87,2} = 1,59389$. — *Tribromäthan*, $CH_2Br \cdot CHBr_2$. F. $-29,2^\circ$; $D^{15} 2,62808$; $n_D^{15} = 1,59216$; $n_D^{15} = 1,6097$; $n_D^{15} = 1,61883$. (Journ. de Chim. physique 20. 30—76. 1922. Gent, Lab. f. allg. Ch.)

RICHTER.

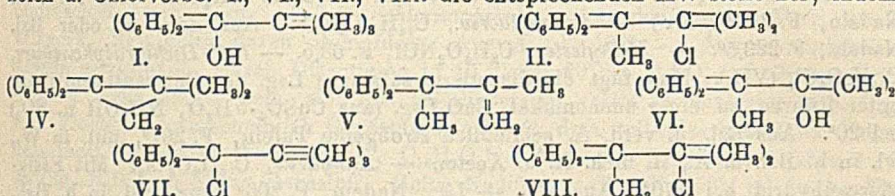
G. Bargellini, *Untersuchungen über Phenolderivate des Cymols*. Nitrosothymol erhält man aus Thymol u. $NaNO_2$ in besserer Ausbeute u. reiner Form bei Anwendung von 50%ig. Eg. statt Mineralsäure. Das Rohprod. hat bereits den F. 154 bis 155°, nach einmaligem Umlösen aus Bzl. F. 161—162°. Daraus durch Red. mit Na_2S Aminothymol vom F. 176—177°. Dieses liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ Thymochinon, das abfiltriert u. mit Wasserdampf dest. wird, F. 44—46°. Ausbeute 15—16 g aus 20 g Aminothymol. Aus Carvacrol läßt sich dieses Chinon in der gleichen Reaktionsfolge mit ebenso guter Ausbeute darstellen. — Daraus durch Red. mit SO_2 Thymohydrochinon vom F. 139°, dessen Diacetat, $C_{14}H_{18}O_4$, aus W. Nadelchen, F. 73—75°, ergibt, sonst durchweg ll. — Bei der Einw. von Acetanhydrid $+ H_2SO_4$ auf Thymochinon entstehen die beiden möglichen Triacetyltrioxycymole, $C_{16}H_{20}O_6$, von denen das höher schm. bei Anwendung verhältnismäßig geringer Mengen Acetanhydrid direkt aus dem Reaktionsgut auskristallisiert oder sich durch seine geringere Löslichkeit in A. von dem niedrig schm. trennen läßt. Dem Triacetat vom F. 135—137° kommt Formel I., dem Isomeren vom F. 83—85° Formel II. zu,



was durch ihre Verseifung mit konz. H_2SO_4 (bei Zimmertemp.) u. Oxydation der entstandenen Trioxycymole mit $FeCl_3$ zu 3 Oxythymochinon, F. 181—183°, bezw. zum 6-Oxythymochinon, F. 166—168°, bewiesen wird. Umgekehrt liefern diese beiden Oxythymochinone bei der Red. u. Acetylierung die beiden Triacetylderivate. — Beide Oxythymochinone liefern bei der Oxydation mit Luft O_2 in alkal. Lsg. Dioxythymochinon, aus A. rote Blättchen vom F. 222—224°. Es läßt sich in alkoh. Lsg. mit Pt-Schwarz u. H_2 zum Tetraoxycymol reduzieren, das sich aber äußerst leicht wieder zu Chinon oxydiert, so daß seine Isolierung nicht gelang. — Das Tetraacetat des Tetraoxycymols, $C_{18}H_{22}O_8$, wurde durch acetylierende Red. des Dioxythymochinons bereitet. Aus A. Blättchen, aus Bzl. Nadelchen vom F. 186—188°. Man kann dieselbe Verb. auch aus 3- oder 6-Oxythymochinon durch Einw. von Acetanhydrid u. H_2SO_4 darstellen. (Gazz. chim. ital. 53. 234—45. Siena, Univ.)

OHLE.

Pauline Ramart, *Über eine molekulare Umlagerung in der Reihe des Pseudo-butylidiphenylcarbinols*. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1182; C 1922. I. 1402) gezeigt, daß das 1,1-Diphenyl-2,2-dimethylpropanol-1 (I) mit Acetylchloridessigsäureanhydrid in 2,2-Diphenyl-3-methyl-3-chlorbutan (II.) übergeht. Daneben entsteht ein nicht identifizierter KW-stoff (III.). Das Chlorbutan (II) kann einerseits entstanden sein durch Platzwechsel einer CH_3 - u. der OH-Gruppe mit folgendem Ersatz letzterer durch Cl oder wahrscheinlicher durch HCl-Anlagerung an einen intermediär gebildeten KW-stoff, dem wahrscheinlich die Formel IV. eines Trimethylenderiv., sonst aber Formel V. eines Pseudoallylderiv. zukommen müßte. Es wird nun die Frage aufgeworfen, ob der nicht identifizierte KW-stoff III. dieses Zwischenprod. darstellt, oder aber, ob er durch HCl-Austritt aus dem Chlorbutan II. resultiert. Zur Beantwortung stellt Vf. aus den früher von ihm dargestellten Carbinolen u. Chlorverbb. I., VI., VII., VIII. die entsprechenden KW-stoffe her, indem



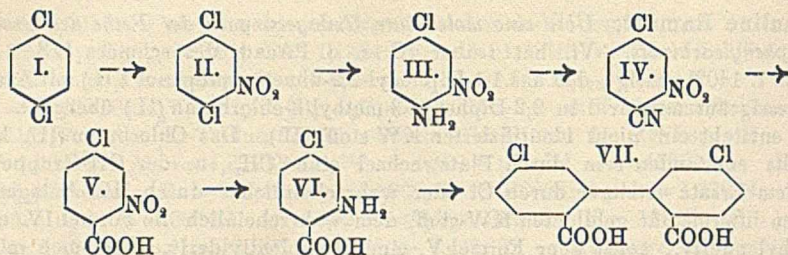
die Carbinole in der Wärme über Infusorienerde dehydratisiert u. die Chloride im geschlossenen Rohr mit Pyridin bei 120° behandelt wurden. Die Eigenschaften der 4 KW-stoffe sind merklich übereinstimmend. Sie gehen beim Einleiten von HCl-Gas in ihre absol. alkoh. Lsg. bei -10° sämtlich fast quantitativ in das Chlorid VIII. über. — Mit KMnO_4 , sauer oder alkal., in wss. oder Acetonlsg. tritt bei allen nur sehr langsame Red. des KMnO_4 ein. Es konnten geringe Mengen von Acetophenon u. Benzophenon als Semicarbazone charakterisiert werden, im übrigen wurden die KW-stoffe größtenteils mit unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen. — Mit Brom in Chloroformlsg. geben sie alle 4 ein Tribromid, F. 200° (Zers.). — Es werden für diese 4 KW-stoffe u. für den nicht identifizierten KW-stoff (III) die Konstanten angegeben, die weitgehend übereinstimmen. $K_{\text{pp},10}$ 150° , FF. -12 bis -14° . Für den KW-stoff des Carbinols I. beträgt D_{20}^{24} 1,0088; $n_D = 1,57462$; Mol.-Refr. 72,7; die Theorie verlangt für V. 73,03 u. für IV. 72,03. Vf. zieht aus den Ergebnissen den Schluß, daß die 4 KW-stoffe mit dem bislang nicht identifizierten KW-stoff III. identisch sind, u. daß dieser die Formel IV. besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 684—86.)

SELSISCH.

Edward O. Holmes, jr., *Die photochemische Aktivität von Triphenylmethansulfonsäuren*. Bei der Belichtung von mit H_2SO_3 entfärbten Lsgg. von Triphenylmethanfarbstoffen (*Fuchsin*, *Malachitgrün*, *Methylviolett*, *Krystallviolett*) mit ultraviolettem Licht (Fe-Bogen-Lampe) wird das normalerweise ganz auf der rechten Seite liegende Gleichgewicht: Farbstoff + $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons$ Farbstoffsulfonsäure nach links verschoben, d. h. die ursprünglich farblose Fl. nimmt die Farbe des Farbstoffs an. Diese Erscheinung beruht darauf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der von rechts nach links verlaufenden Rk. durch die Zufuhr von strahlender Energie beschleunigt wird, bzw. stärker beschleunigt wird als die in entgegengesetztem Sinne verlaufende Rk., was naturgemäß zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage führen muß. Diese ist proportional der Menge des angewendeten Farbstoffs sowie der Lichtintensität u. umgekehrt proportional der H_2SO_3 -Konz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1002—8. 1922. Boston [Mass.])

OHLE.

Edward B. Hunn, *Die Benutzung von p-Dichlorbenzol zu Synthesen in der Diphenylsäurereihe*. Vf. hat 5,5'-Dichlordiphenylsäure im Sinne folgender Formelreihe synthetisiert:



Experimentelles. *2-Nitro-4-chloranilin* (III). Aus *2-Nitro-4-chloranilin* u. wss. NH_3 bei 180° . — *2-Amino-4-chlorbenzamid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$. Durch Red. von IV. mit Fe u. Essigsäure. Aus Bzl. + Lg. Tafeln, F. $181,5^\circ$ (korr.). — *2-Amino-4-chlorbenzoesäure* (VI). Durch Red. von V. mit FeSO_4 u. NH_4OH . Aus verd. A. Nadeln, F. 240° (korr.) — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$. Aus dem A. oder Bzl. Nadeln, F. $223,5^\circ$. — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$, F. $68,5$. — *5,5'-Dichlordiphenylsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ (VII). Man fügt die diazotierte salzsaure Lsg. der Chloranthranilsäure unter Rühren zu einer ammoniakal. CuO -Lsg. (aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH u. SO_3) bei 20° . Aus Bzl. u. verd. A. schließlich strohgelbe Tafeln, F. 297° , unl. in W., wl. in h. Bzl. u. Ä., ll. in h. A. u. Aceton. — *Anhydrid*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$. Mit Essigsäureanhydrid bei 170° . Aus Bzl. + Lg. Nadeln, F. 206° (korr.), ll. in h. Bzl., A. u. Ä., wl. in Lg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1024—30. New Haven [Connect.])

SONN.

V. Veselý und M. Jakeš, *Über die Nitrierung des Acet- β -naphthalids*. Die Nitrierung des *Acet- β -naphthalids* liefert die drei isomeren 1-, 6- u. 8-Mononitroverb. Die 5-Nitroverb. entsteht nicht, entgegen der Angabe von FRIEDLÄNDER u. LITTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 330; C. 1915. I. 674). Die Konst. der 6-Nitroverb. wird bewiesen durch Überführung einerseits in 2,6-Dichlor- über 2,6-Diaminonaphthalin, andererseits in Nitro-6-naphthol-2. — Durch weitere Nitrierung werden erhalten: aus der 8-Nitro- die 1,8-Dinitroverb. (vgl. MASCHKE, Dissertation, Berlin 1886); aus der 5-Nitro- die 1,5-Dinitroverb. (neu); aus der 1-Nitro- ein Gemisch beider Dinitroverb., woraus sich ihre Konst. ergibt. Die von MASCHKE angegebene zweite Dinitroverb. (F. 185°) ist eine eutekt. Mischung jener beiden Dinitroverb.

Versuche: 30 g *Acet- β -naphthalid* werden in 40 g w. Eg. gel., abgekühlt u. 20 g HNO_3 von 65% zutropft. Temp. $25-30^\circ$, später ohne Kühlung. Nach Impfen mit reiner 1-Nitroverb. scheidet sich zunächst hauptsächlich diese aus (15 g) u. wird nach 30 Min. abgesaugt. — Die Mutterlauge liefert in einigen Stunden ein Gemisch der drei Isomeren zu etwa gleichen Teilen (15—18 g). Die 1-Nitroverb. läßt sich daraus in verschiedener Weise isolieren: 1. In sd. Xylol lösen u. alsbald nach dem Erkalten die auskristallisierte Substanz abfiltrieren. Sie schm. bei 170° u. ist eine eutekt. Mischung der 6- u. 8-Nitroverb. Die 1-Nitroverb. bleibt in der Mutterlauge. — 2. Bei Vorherrschen der 1-Nitroverb. erst aus A. kristallisieren. Anfangs fällt nur 1-Nitroverb. aus. Schnell filtrieren, mit der Mutterlauge substanz nach 1. verfahren. — 3. Mit h. verd. H_2SO_4 verseifen. Das Nitro-1-naphthylamin-2 bildet als sehr schwache Base kein Sulfat u. scheidet sich (allerdings unter starker Zers.) aus der h. Lsg. aus, während das Filtrat beim Erkalten die beiden anderen Isomeren als Sulfate liefert. — 4. Mit einer ungenügenden Menge h. alkoh. KOH wird nur die 1-Nitroverb. verseift u. bleibt in Lsg. — Trennung der Isomeren 2,6 u. 2,8. 1. In h. A. lösen (Tierkohle), Filtrat unter Watteverschluß erkalten lassen. Meist kristallisiert zunächst nur eins der beiden Isomeren aus. Schnell filtrieren. Das andere Isomere folgt sofort hinterher. Beide werden aus A. rein gewonnen. — 2. Mit 10 Teilen H_2SO_4 (1:1 Vol.) auf dem Wasserbad verseifen,

mit dem doppelten Vol. W. verd., kochend filtrieren. Die aus den ausgefallenen Sulfaten mit NH_3 abgeschiedenen Basen werden in h. A. (+ wenig NH_3) gel. Die wl. 6-Nitroverb. fällt beim Erkalten fast rein aus, die isomere Base (aus der eingengten Mutterlauge) wird am besten wieder acetyliert. — *Nitro-1-acetnaphthalid-2*. Aus A., F. 126°. — *Nitro-8-acetnaphthalid-2*. Aus A., F. 196°. — *Nitro-6-acetnaphthalid-2*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 224°, zl. in A., Eg., wl. in Xylol, Bzl., swl. in sd. W., unl. in Ä. — *Nitro-6-naphthylamin-2*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Orangefarbige, metallglänzende Schuppen aus A., F. 203°. — N. Sulfat, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Mit überschüssiger h. 5%ig. H_2SO_4 Nadeln. — Saures Sulfat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Mit 30–60%ig. H_2SO_4 . Die erst amorphe M. geht nach einiger Zeit oder nach dem Impfen in Nadeln über. — *2,6-Diaminonaphthalin*. Aus Nitro-6-naphthylamin-2 mit Sn u. HCl. Reinigung über das in konz. HCl wl. Chlorhydrat (Schuppen). Blättchen aus A., F. 222° (LANGE, Chem.-Ztg. 12. 856: 216–218°). Die wss. Lsg. fluoresciert stark blau. — *2,6-Dichlornaphthalin*. Aus der vorigen Verb. durch Diazork. Reinigung durch Dampfdest. Aus A., F. 135°. — *Nitro-6-naphthalindiazoniumsulfat-2*. Durch Diazotieren in 10 Teilen 20%ig. H_2SO_4 bei Zimmertemp. Swl. u. sehr stabil, zers. sich erst bei Siedetemp. Gibt in neutraler wss. Lsg. rote Flocken (wahrscheinlich Oxazofarbstoff mit dem teilweise gebildeten Nitronaphthol). — *Nitro-6-naphthol-2*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Aus dem Diazoniumsulfat mit sd. 20%ig. H_2SO_4 u. etwas Harnstoff. Gelbe Nadeln aus W., F. 158°, sl. in A., Eg., sd. Bzl. Die alkal. Lsg. ist rotorange. — *2,6-Dinitronaphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Nitro-6-naphthylamin-2 nach dem Verf. von VESELÝ u. DVOŘÁK (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 421; C. 1923. I. 50). Das Rohprod. wird mit Bzl. extrahiert. Orangerote, gezähnte Schuppen aus Eg., F. 268°, swl. in w. A., zl. in Bzl., Eg.

Dinitro-1,8-acetnaphthalid-2. Obige 8-Nitroverb. in 4 Teile wasserfreie HNO_3 unter Wasserkühlung eintragen, Prod. nach 30 Min. über Asbest absaugen. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 235° (Zers.). — *Dinitro-1,8-naphthylamin-2*. Durch Verseifen mit konz. HCl in A. Gelbliche Nadeln u. orangefarbene Schuppen aus A., F. 220–221° (GAESS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 43.33: 223°). — *Dinitro-1,5-acetnaphthalid-2*. Ebenso aus der 5-Nitroverb. Gelbe Nadeln, F. 200–201°, weniger l. — *Dinitro-1,5-naphthylamin-2*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbe Krystalle, F. 191°, wl. in A. — Nitrierung von Nitro-1-acetnaphthalid-2. 1. In Eg. Die erhaltene Substanz ist kein Dinitroprod. Grüngelbe Nadeln aus Aceton, fast unl. in A., zers. sich explosionsartig bei 165–170°, entwickelt N_2 mit h. verd. H_2SO_4 . Ist wahrscheinlich ein nitriertes Naphthalindiazoxyd. — 2. Mit wasserfreier HNO_3 wie beschrieben. Das freiwillig ausgeschiedene Prod. ist obige 1,8-Dinitroverb. Das aus der Mutterlauge mit W. ausgefällte Prod. liefert, nacheinander aus A., Aceton, Eg. krystallisiert, die bei 185° schm. Substanz von MASCHKE (l. c.). — 3. (Beste Methode.) In konz. H_2SO_4 mit Salpeterschwefelsäure (= 1 Mol HNO_3) bei 5°. Mit W. fällen, Prod. mit sd. A. ausziehen. Ungel. bleibt die 1,8-Dinitroverb. Aus der alkoh. Lsg. fällt wieder die Maschkesche Substanz aus. Aus Aceton liefert diese die 1,8- u. 1,5-Dinitroverb. nebeneinander in so wohlausgebildeten Krystallen, daß sie mechan. voneinander getrennt werden können. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 942–52. Brno [Tschechoslowakei].) LINDENB.

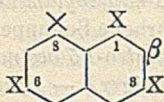
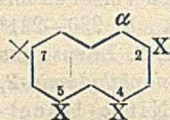
V. Veselý und M. Jakeš, Über einige Substitutionsreaktionen des β -Nitronaphthalins. Es wird gezeigt, daß das aus β -Nitronaphthalin von v. BRAUN, HAHN u. SEEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1697; C. 1922. III. 551) erhaltene Monobromderiv. Nitro-2-brom-5-naphthalin ist. Denn es bildet sich auch aus Nitro-2-naphthylamin-5 (vgl. VESELÝ u. DVOŘÁK, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 329; C. 1923. III. 619) beim Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Br. Man diazotiert in 15%ig. H_2SO_4 u. erhitzt mit CuBr, zieht das Rohprod. mit sd. A. aus u. reinigt die auskrystallisierte Substanz mit h. HCl u. sd. Alkali. Orangegelbe Krystalle aus A., F. 130,5°. — Nitrierung des β -Nitronaphthalins. 1. In konz. H_2SO_4 . Das mit W. aus-

gefüllte Rohprod. (Sulfierungsprod. bleiben in Lsg.) wird durch Dampfdest. von unverändertem Nitronaphthalin befreit. Mit h. A. lösen sich die Dinitroverb. Der beträchtliche Rückstand ist 1,3,8-Trinitronaphthalin, $C_{10}H_6O_6N_3$. Aus Aceton, F. 215–216°. Ident. mit dem nach AGUIAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 905) ad hoc dargestellten Nitrierungsprod. des 1,8-Dinitronaphthalins. — 2. In Eg. (3–5 Teile). Die schwach w. Lsg. wird mit 1 Mol. HNO_3 , gel. in 2 Teilen Monohydrat, versetzt u. 15 Min. im sd. Wasserbad erhitzt. Das beim Erkalten ausgefallene Prod. liefert, nacheinander aus A. u. Aceton umkrystallisiert, wenig 2,5-Dinitroverb. Die Mutterlaugen ergeben eine eutekt. Mischung der Isomeren 2,5 u. 2,8, die durch organ. Lösungsm. nicht trennbar sind. Man löst sie daher in 8 Teilen konz. H_2SO_4 bei 60–80°. Beim Erkalten krystallisiert wesentlich 2,5-Dinitronaphthalin aus. Aus A. (zweimal), F. 160–161,5° (VESELÝ u. DVOŘÁK). — Die H_2SO_4 -Mutterlauge wird mit W. gefällt, das Prod. nochmals aus konz. H_2SO_4 , dann nacheinander aus A. u. Bzl. umkrystallisiert: 2,8-Dinitronaphthalin, F. 156° (VESELÝ u. DVOŘÁK). — Trinitroverb. entsteht bei diesem Verf. nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 952–55. Brno [Tschechoslowakei].)

LINDENBAUM.

V. Veselý und M. Jakeš, *Über Substitutionsregeln im Naphthalinkern*. Aus den bisher bekannten Substitutionsvorgängen in der Naphthalinreihe (tabellar. zusammengestellt) haben Vff. Substitutionsregeln abgeleitet. — Bei der B. von Monoderiv. wird — die Sulfierung bei erhöhter Temp. ausgenommen — die α -Stellung bevorzugt. — Für die weitere Substitution der Monoderiv. wird ein ziemlich treffendes Bild erhalten, wenn man der Betrachtung die nach WILLSTÄTTER u. PARNAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1406; C. 1907. I. 1496) theoret. möglichen sechs Naphthochinone (1,4, 1,2, 2,3, 1,5, 1,7 = 2,8, 2,6) zugrunde legt. 1,4 u. 1,2 mit einem benzoiden Kern sind die beständigsten, dann folgt wahrscheinlich 2,6 (doppelt p-chinoid; dargestellt [l. c.]), dann 1,7 (halb p-, halb o-chinoid), schließlich

1,5 u. 2,3 (doppelt o-chinoid). Die betreffenden Stellungen (X in nebenst. Formeln) u. Deriv. werden als „chinogen“ bezeichnet. Die Monoderiv. ordnen sich danach in zwei Reihen. — 1. Reihe.



Gekennzeichnet durch die Substituenten OH, OR, NHCOR, Halogen, Alkyl, NH_2 , die in der Benzolreihe nach o u. p dirigieren. B. chinogener Bideriv., vorzugsweise 1,2 u. 1,4, den stabilen Chinonen entsprechend. Von den anderen Bideriv. treten 2,6 u. 2,8 (= 1,7) häufiger auf als 1,5 u. 2,3. Naphthole u. Naphtholäther passen sich der Regel vollkommen an, die anderen Monoderiv. weisen eine in obiger Reihenfolge zunehmende Bevorzugung der α -Stellung auf, so daß es unter Umständen auch zur B. von nicht chinogenen Bideriv. kommt. Bei der Sulfierung wird ferner die gleiche Abweichung beobachtet wie am Naphthalin selbst (vgl. oben). Der Unterschied zwischen den stabilen Chinonen einerseits, den unstabilen andererseits entsprechenden Stellungen offenbart sich auch in gewissen Rkk., z. B. der geringeren Haftfestigkeit des Br in den 2- u. 4-Brom- α -naphtholen u. dem 1-Brom- β -naphthol (vgl. FRANZEN u. STÄUBLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 352; C. 1922. III. 504). — 2. Reihe. Gekennzeichnet durch die Substituenten SO_3H , NO_2 , CO_2H , die in der Benzolreihe nach m dirigieren. B. nicht chinogener Bideriv. zwar vorherrschend, jedoch auch hier beeinflußt durch Bevorzugung der α -Stellung — besonders der nicht chinogenen — des unsubstituierten Kerns. Daher entstehen in erster Linie in der α -Reihe peri (1,8), in der β -Reihe epi (2,5 = 1,6)-Bideriv., nebenher, jedoch stets in geringer Menge, die chinogenen Bideriv. 1,5 bzw. 2,8. Tiefe Temp. scheinen die B. nicht chinogener Verb. zu begünstigen, höhere verursachen Unregelmäßigkeiten, besonders bei der Sulfierung.

Für die höhere Substitution gilt folgendes: Bei nicht chinogenen Bideriv. treten fernere Substituenten wieder in nicht chinogene Stellungen, ausgenommen bei der Sulferung. — Die chinogenen Bideriv., bei denen jede freie Stellung in Bezug auf den einen Substituenten chinogen, auf den anderen nicht chinogen ist, liefern infolge Kompensation der Einflüsse Gemische. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 955—62. Brno [Tschechoslowakei])

LINDENBAUM.

Bernardo Oddo und Luigi Piatti, Neue Untersuchungen über die Fähigkeit zur Bildung von Phenylhydrazonen. VI. (V. vgl. ODDO, Gazz. chim. ital. 45. I. 283; C. 1915. I. 1321.) Vff. untersuchen die Rk. zwischen Carbonylverb. komplizierterer Zus. mit Phenylhydrazin mittels der kryoskop. Methode. Von den Ketonen reagieren sofort u. vollständig: *Diacetyl* (nach Erreichung der Phenylhydrazonstufe Trübung u. Krystallisation des Osazons), *Acetylaceton* (nach Erreichung der Phenylhydrazonstufe schreitet die Rk. viel langsamer fort unter B. des Pyrazolderiv.), *Benzil* (reagiert erst langsamer, dann schneller als vorst. Verb., was auf die B. des Osazons statt des Pyrazolderiv. zurückgeführt wird), *Pulegon* u. *Menthon*. Indifferent verhalten sich *Dipyrroyl*, *Campher*, *Bromcampher*, *Fenchon*, *Carvon* u. *Santonin*. Beim *Anthrachinon* ließ sich die Rk. nicht verfolgen wegen alsbaldiger Abscheidung einer festen Substanz, wahrscheinlich eines Reduktionsprod. — Die geprüften Aldehyde, *Glucose*, *Cuminol*, *Phenylacetaldehyd*, *o*-, *m*- u. *p*-*Nitrobenzaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *m*-*Nitrozimtaldehyd*, *Vanillin*, *p*-*Dimethylaminobenzaldehyd*, *Furfurol* u. *o*-*Phthalaldehyd* reagieren alle sofort mit Phenylhydrazin, wobei sich die Hydrazone alsbald ausscheiden mit Ausnahme beim Phenylacetaldehyd u. Furfurol. Ersterer schließt sich den aliph. Aldehyden an, reagiert also viel langsamer als die aromat., Zimtaldehyd bewahrt dagegen den aromat. Charakter. *Glucose* reagiert viel langsamer als *Capronaldehyd*, was mit der Ggw. der Hydroxyle, bezw. des Oxydringes in Zusammenhang stehen dürfte. Beim *o*-*Phthalaldehyd* findet neben der Phenylhydrazonbildung augenscheinlich noch eine andere Rk. statt. (Gazz. chim. ital. 52. II. 333 bis 346. 1922. Pavia)

OHLE.

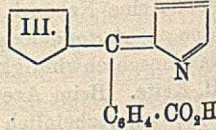
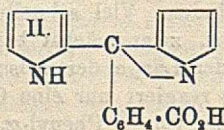
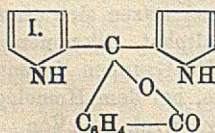
Bernardo Oddo und Francesco Tognacchini, Kryoskopische Untersuchungen über die Fähigkeit zur Bildung von Schiffschen Basen. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. studieren die Umsetzung von Carbonylverb. mit Anilin. Das Anilin war 2 mal aus absol. Ä. umkrystallisiert u. im Vakuum dest. worden u. zeigte den F. —6,26—6,21°. — Die Rk. der Carbonylgruppe mit Anilin verläuft beträchtlich langsamer als die mit Phenylhydrazin. Bei den 3 isomeren Nitrobenzaldehyden nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge: *o*-, *m*-, *p*-Verb. ab. *Phenylacetaldehyd* reagiert viel langsamer als *p*-*Toluylaldehyd* entsprechend seiner Konst. als substituierter Acetaldehyd, während beim *Zimtaldehyd* die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen diesen beiden Werten liegt. Die Doppelbindung in der Seitenkette begünstigt also die Umsetzung. — *Anisaldehyd* reagiert schneller als *Vanillin*, woraus hervorgeht, daß die OH-Gruppe hemmend wirkt, ebenso wie die Einführung der Nitrogruppe in *m*-Stellung, was beim *m*-*Nitrobenzaldehyd* stark, beim *m*-*Nitrozimtaldehyd* weniger ausgesprochen hervortritt. Die Natur der Substituenten in *p*-Stellung übt keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Beim *p*-*Nitrobenzaldehyd*, *Anisaldehyd*, *Cuminol* u. *p*-*Toluylaldehyd* ist die Umsetzung in der gleichen Zeit (ca. 85 Min.) beendet. — Von den geprüften Ketonen reagieren die aromat. langsamer als die aliph., während die Reaktionsgeschwindigkeit der gemischten Ketone in der Mitte liegt. *Benzil* reagiert schneller als *Benzophenon*, doch scheint im 1. Falle eine Nebenrk. stattzufinden. Viel schneller als diese setzen sich *Acetylaceton* u. *Acetonylaceton* um, u. zwar wächst bei diesen aliph. Diketonen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Länge der zwischen den CO-Gruppen liegenden CH₂-Kette. Beim *Acetylaceton* reagiert nur eine CO-Gruppe, bei dem Homologen beide, wahrscheinlich unter B. von N-Phenyl- α,α -dimethylpyrrol. — Von den

Ketonen der Terpenreihe erwies sich Campher als völlig indifferent, Carvon u. Menthon reagieren nur sehr träge. Dagegen setzt sich Cyclohexanon glatt um, wobei Substituenten in o-Stellung die Rk. verzögern, in p-Stellung beschleunigen. Die Ketone verhalten sich also in allen Stücken umgekehrt wie die Aldehyde. — Phenanthrenchinon reagiert nur langsam, Santonin noch träger. — Phenolphthalein reagiert prompt, aber unter B. von Phenolphthaleinanilid. (Gazz. chim. ital. 52. II. 347—61. 1922. Pavia, Univ.) OHLE.

Raymond Delaby, Darstellung einiger Ester und einiger Glykolderivate der Alkylglycerine. Vf. stellt aus den kürzlich von ihm (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1152; C. 1923. III. 115) beschriebenen Alkylglycerinen deren Dibrom- u. Tribromhydrine, einige Epibromhydrine u. Tribenzoate dar. — 1,2-Dibromhydrine, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$. Mit 1 Mol. Brom u. den Vinylalkylcarbinolen in äth. Lsg.; man kühlt mit Kältemischung, verdampft den Ä. u. rektifiziert im Vakuum. — 1,2-Dibrombutanol-3. Kp_{18} 102—105°; D_4^0 1,976; D_{20}^{20} 1,944; $n_D^{25} = 1,5405$; Mol.-Refr. 37,56, berechnet 37,73. — 1,2-Dibrompentanol-3. Kp_{15} 112—115°; D_4^0 1,855; D_{19}^{19} 1,828; $n_D^{20} = 1,5327$; Mol.-Refr. 41,74, berechnet 42,34. — 1,2-Dibromhexanol-3. Kp_{18} 126—129°; D_4^0 1,751; D_{19}^{19} 1,724; $n_D^{25} = 1,5230$; Mol.-Refr. 46,15, berechnet 46,96. — 1,2-Dibromheptanol-3. Kp_{12} 132—133°; D_4^0 1,638; D_{14}^{14} 1,613; $n_D^{16} = 1,5191$; Mol.-Refr. 51,56, berechnet 51,58. — Tribromhydrine. Die Veresterung der OH-Gruppe der vorstehenden Verbb. ließ sich nur mit PBr₃ erzielen. Nach der allmählichen Zugabe des letzteren wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, auf Eis gegossen u. mit Chlf. ausgezogen. — 1,2,3-Tribrombutan. Kp_{19} 110—113°; D_4^0 2,218; D_{16}^{16} 2,190; $n_D^{15} = 1,5691$; Mol.-Refr. 44,14, berechnet 43,96. — 1,2,3-Tribrompentan. Kp_{21} 125—128°; D_4^0 2,116; D_{14}^{14} 2,095; $n_D^{14} = 1,5621$; Mol.-Refr. 47,85, berechnet 48,58. — 1,2,3-Tribromhexan. Kp_{21} 137—141°; D_4^0 1,914; D_{13}^{13} 1,896; $n_D^{13} = 1,5451$; Mol.-Refr. 53,70, berechnet 53,20. — 1,2,3-Tribromheptan. Kp_{27} 148—149°; D_4^0 1,850; D_{16}^{16} 1,827; $n_D^{16} = 1,5394$; Mol.-Refr. 57,81, berechnet 57,82. — Epibromhydrine, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{R}$

Aus den Dibromhydrinen in äth. Lsg. mit frisch geschmolzener u. gepulverter KOH. Farblose, beständige Fl. — Epibromhydrin des Methylglycerins. Kp. 142—144°; D_4^0 1,493; D_{18}^{18} 1,468; $n_D^{18} = 1,4685$; Mol.-Refr. 28,6, berechnet 27,9. — Epibromhydrin des Butylglycerins, anisartiger Geruch. Kp. 202—205°; Kp_{11} 91°; D_{17}^{17} 1,246; $n_D^{18} = 1,4675$; Mol.-Refr. 49,2, berechnet 41,7. — Tribenzoate, $\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{R}$. Dargestellt nach LIPP u. MILLER (Journ. f. prakt. Ch. 88. 361; C. 1913. II. 1560). — Tribenzoat des Methylglycerins, Büschel aus A., F. 79—80°. — Tribenzoat des Athylglycerins, F. 99—100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 589—91.) SIELISCH.

Bernardo Oddo und Francesco Tognacchini, Synthesen mittels Magnesylpyrrol. XIV. Pyrrolphthalein. (XIII. vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 258; C. 1921. I. 573.) Bei der Einw. von Magnesylpyrrol auf Phthalylchlorid entsteht als Hauptprod. das Pyrrolphthalein (I.), daneben die Pyrrolpyrrolenphenylmethan-o-carbonsäure (II. oder III.), die sich auch aus I. durch Behandlung mit Alkali bildet. Das Pyrrolphthalein schließt sich also aufs engste dem Phenolphthalein an. Die Säure, die der Chinonform desselben entspricht, ist in saurer wie alkal. Lsg. gelb gefärbt, wird durch Zn zur Leukoverb., der Dipyrrolphenylmethan-o-carbonsäure reduziert,

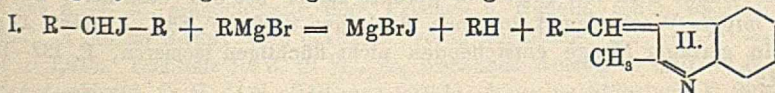


die umgekehrt bereits durch FeCl_3 wieder in die Farbsäure zurückgeführt wird. Auch hinsichtlich seiner Fähigkeit, mit Diazoverbb. zu kuppeln, verhält sich das Pyrrolphthalein dem Phenolphthalein analog.

Versuche. Das nach der Zers. der Mg-Verb. mit Eis erhaltene Prod. wird mit ca. 50%ig. A. bei 50° ausgelaugt, die Lsg. mit Ä. extrahiert, der nach dem Verdampfen ein zähes Öl hinterläßt, das allmählich eine braune krystallin. M. ausscheidet, das *Pyrrolphthalein*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Bzl. kleine Kryställchen, F. 202° , l. in Ä., Essigester, Aceton, wl. in Ä., unl. in Bzn. u. PAe. In sd. HCl geht es in *Pyrrolenphthalid*, F. 240° , über. — Aus dem vom Pyrrolphthalein getrennten Öl erhält man nach Entfernung von Pyrrolresten durch Wasserdampfdest. die *Pyrrolpyrrolydenphenylmethan-o-carbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus W. seidenartige Nadeln, F. 130° , ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Bzn. u. PAe.; gibt kein NH_4 -Salz. Mit AgNO_3 , Nd., l. in NH_3 . Bei längerem Aufbewahren erleidet die Säure augenscheinlich eine Veränderung, der F. steigt auf 153° , geht aber nach darauffolgendem Umlösen aus W. auf seinen ursprünglichen Wert zurück. (Gazz. chim. ital. 53. 265—70. Pavia.)

OHLE.

Bernardo Oddo und Francesco Tognacchini, Synthesen in der Indolgruppe.
IX. *Indolfarbstoffe, die sich vom Methan ableiten.* (VIII. vgl. Gazz. chim. ital. 51. III. 337; C. 1922. I. 1032.) Läßt man auf eine äth. Lsg. von *Magnesyl- α -methylindol* (3 Mol.) CH_3J (1 Mol.) einwirken, so entsteht ein orange gelber Farbstoff, der in Anbetracht der reagierenden Substanzmengen α -Methylindoliden-di- α -methylindylmethan sein könnte. Da man aber sogleich den Farbstoff u. nicht, wie man erwarten sollte, erst die Leukobase erhält, hegen Vf. Zweifel an einer solchen Konst., zumal das Medium, in dem die B. des Farbstoffs stattfindet, eher reduzierende als oxydierende Wrkkg. ausübt u. die Entstehung des Farbstoffs von einer Wasserbildung begleitet sein müßte, die eine Zers. der Magnesylverb. zur Folge haben müßte, die aber nicht beobachtet wurde. Außerdem findet man stets erhebliche Mengen *α -Methylindol* unter den Reaktionsprodd. Vf. sind daher geneigt, folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen: In 1. Phase reagieren 2 Mol. der Magnesylverb. mit 1 Mol. CH_3J , unter B. von *Di- α -methylindyljodmethan* (I.), das sich mit dem dritten Mol. der Magnesylverb. gemäß folgender Gleichung umsetzt:



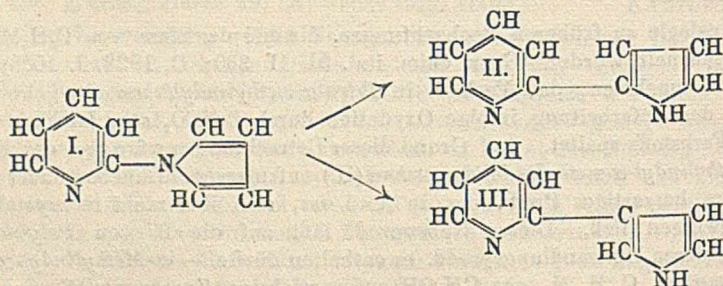
In Analogie zu früheren Beobachtungen, die bei der Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf CH_3J , gesammelt wurden (Gazz. chim. ital. 51. II. 330; C. 1922. I. 1025) könnte man auch annehmen, daß Verb. I. in *Tetra- α -methylindyläthan* übergeht u. diese sich bei der Aufarbeitung infolge Oxydation durch Luft- O_2 sehr leicht in 2 Moleküle des Farbstoffs spaltet. Auf Grund dieser Betrachtungen wäre also der Farbstoff als *α -Methylindyl- α -methylindolidenmethan* (II.) aufzufassen. Daneben findet man ein dunkelrotes harzartiges Prod., das in Ä. l. ist, sich aber nicht in krystallisierter Form gewinnen ließ. Dieses Nebenprod. läßt auf die B. von *Polyindolverb.* schließen, deren Umwandlungsprodd. es enthalten dürfte. — *α -Methylindyl- α -methylindolidenmethan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$, aus CH_3OH auf vorsichtigen Zusatz von W. orangegelbe Nadelchen oder Prismen mit Krystallalkohol, der bei 130° entweicht, vom F. 231 bis 233° , wl. in W., PAe., Bzl., besser in Ä. oder Essigester, ll. in CH_3OH u. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit den üblichen Alkaloidreagenzien wie Gerbsäure, Pikrinsäure, H_2PtCl_6 , Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure usw. ziegelrote, amorphe Ndd., gibt Ca-, Ni-, Cu- u. Hg-Salze, von denen das letzte aus CH_3OH Krystalle vom F. 195 — 197° liefert. Mit anorgan. u. organ. Säuren entstehen gut krystallisierende Salze verschiedener Farbe, die leicht hydrolyt. gespalten werden.

Angeführt werden Tartrat u. Sulfat. Durch verd. H_2SO_4 wird der Farbstoff in der Wärme leicht verharzt. Er läßt sich zu einer Leukobase reduzieren, die leicht wieder zum Farbstoff oxydiert werden kann. Er färbt Wolle u. Seide orangegelb an. (Gazz. chim. ital. 53. 271—75. Pavia) OHLE.

Fritz Bischoff und Homer Adkins, *Die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Resorcin*. Vff. haben *Diphensäureanhydrid* mit Resorcin kondensiert u. das Kondensationsprod., das dem Fluorescein entspricht, bromiert.

Experimentelles. *9,10-Diphenylketon-4-carbonsäure*. Man erhitzt eine Paste von fein gepulverter Diphensäure u. konz. H_2SO_4 10 Min. auf 130° . Aus A., F. 217° . — *9-Lacton der o-[o-(2,7,9-Trioxycanthenyl)phenyl]benzoesäure*. Durch Erhitzen (11 Stdn.) auf $135-150^\circ$. Wurde nicht kristallisiert erhalten, ll. in A., gewöhnlichem Ä., Eg. u. Amylalkohol, so gut wie unl. in Toluol, Bzl., CCl_4 , CS_2 , W., HCl u. reinem Ä. — *9-Lacton der o-[o-1,3,6,8-Tetrabrom-2,7,9-trioxycanthenyl]phenyl]benzoesäure*, rötlichgelbes Prod. — *2',7'-Dioxy-spiro(9-fluoren-9'-canthen)-4-carbonsäure*. Durch Erhitzen der Ketonsäure mit Resorcin auf $115-120^\circ$ (5 Stdn.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1030—33. Madison [Wis.].) SONN.

J. P. Wibaut und Elisabeth Dingemans, *Die Synthese einiger Pyridylpyrrole*. Analog der Nicotinsynthese von PICTET, der von β -Aminopyridin ausging, wurde versucht, die entsprechende α -Verb. aus α -Aminopyridin aufzubauen. — *N- α -Pyridylpyrrol*: 25 g α -Aminopyridin werden mit 28 g Schleimsäure erhitzt, zersetzt Salzbildung, bei 140° Abspaltung von W. u. CO_2 . Im Destillat neben W. Fraktion Kp_{15} $104-130^\circ$ hauptsächlich α -Aminopyridin, ferner Kp_{15} $140-145^\circ$, hellgelbe Fl. von Formel I., k. weiße Krystalle, F. $17,7^\circ$, Kp_{760} $260-261^\circ$, wl. in k. W., ll. in organ. Fl., färbt mit HCl befeuchtetem Fichtenspan rotviolett, ebenso HCl-Lsg. von Dimethylaminobenzaldehyd übergehend in schmutziggelb. Mit $KMnO_4$ schon k. oxydierbar. F. des Pikrats 143° , des Jodmethylats $141-142^\circ$. Ausbeute 7—8 g, Außerdem dritte Fraktion, Kp_{15} $170-190^\circ$, bestehend aus α, α -Dipyridylamin, F. 95° , auch beim Erhitzen äquivalenter Mengen α -Aminopyridin u. HCl-Salz desselben während 2 Stdn. auf 300° entstehend. — *Umwandlung des N- α -Pyridylpyrrols in zwei isomere C- α -Pyridylpyrrole*. 25 g N- α -Pyridylpyrrol wurden durch eine im elektr. Ofen mit Bimsstein gefüllte Röhre bei 670° destilliert. Das Prod. wurde mittels Wasserdampf in einen flüchtigen Stoff, F. 88° , Ausbeute 12 g, u. einen in geringer Menge entstehenden nicht flüchtigen isomeren, F. $132-132,5^\circ$, zerlegt:



Welche von beiden Formeln (II. u. III.) dem Stoff mit niederer F., bezw. Kp. zukommt, wurde nicht aufgeklärt. — *Pyridylpyrrol vom F. 88°* : Ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., schwerer in W., Lg., wl. in PAe. Lsgg., außer wss. u. alkoh., geben blaue Fluorescenz, keine Farbenrk. mit HCl + Holzspan, wohl aber mit Dimethylaminobenzaldehyd rotviolette Färbung. K-Verb. durch Einw. von K auf Lsg. in Toluol: Unl. gelbbraunes Pulver. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ + H_2SO_4 entsteht *Picolinsäure*. — *Jodmethylat*, mit CH_3J in CH_3OH (3 Stdn., 100°), F. 148° . — *Pyri-*

dylypyrrol vom F. 132,5°: Löslichkeit fast wie bei vorigem Isomeren, äth. Lsg. fluoresciert blau. Keine Rk. mit Fichtenspan, mit Dimethylaminobenzaldehyd + HCl kirschrot. Rk. mit K in Toluol schneller als bei vorigem, K-Verb. weißes Pulver, mit KMnO_4 entsteht ebenfalls Picolinsäure. — Beim Methylieren des Isomeren, F. 88°, mit CH_3J wird nicht nur das Pyrrol-N, sondern auch das Pyridin-N methyliert. Abspaltung der einen CH_3J -Gruppe durch Erhitzen mit CaO in Retorte. Destillat in Ä. aufgenommen bildete Pikrat, F. 143°, wahrscheinlich das α -Isomere des Nicotyrins. Auch Erhitzen von Pyridylpyrrol-K + CH_3J auf 50°, Extrahieren mit Ä. lieferte direkt ein gelbes Öl in geringer Ausbeute, daraus Pikrat, F. 142°, anscheinend mit vorigem identisch. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 279—88. Amsterdam.) GROSZFELD.

B. Foresti und R. Martorelli, *Die Absorptionsspektren der schwefelsauren und nitrierten Lösungen von Phenanthroxazin und Phenanthrazin*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 52. II. 90; C. 1923. I. 1399.) Der früher auf chem. Wege erbrachte Nachweis, daß das von SCHMIDT u. LUMPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 787; C. 1910. I. 1614) beschriebene *Di-(9,10-monooxyphenanthryl)amin* eine Mischung von Phenanthroxazin u. Phenanthrazin ist, wird durch die spektrometr. Unters. von Lagg. der Gemische dieser beiden Substanzen in H_2SO_4 mit u. ohne Zusatz von Nitraten bestätigt. (Gazz. chim. ital. 53. 262—64. Parma, Univ.) OHLE.

Michael Heidelberger und Walter A. Jacobs, *Synthesen in der Cinchonreihe*. IX. *Einige Salze des Chinicins und Benzoylcinchonins, kristallisiertes Äthyl-dihydrocuprein (Optochin) und andere Derivate*. (VIII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1079; C. 1923. I. 199.) A. Chinicinsalze. *Dihydrochinicinsulfat*, $(\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aus A. + Ä., bzw. + Aceton Krystalle, hat wasserfrei den F. 174—76° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{21,5} = -8,3^\circ$; (c = 0,968). — *N-Methylchinicindihydrochlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus konz. HCl + trockenem Aceton beim Verdunsten rhomb. Krystalle, in W. mit gelber Farbe l., in dünnen Schichten grünlich. Anästhesiert die Zungenspitze. F. 153—155° (nach Sintern von 140° an). $[\alpha]_D^{23} = +16,6^\circ$ (W.; c = 0,992). Gibt die Thalleiochinprobe. Die daraus gewonnene Base kristallisiert nicht. — *N-Methyldihydrochinicindihydrochlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus der Lsg. des sirupösen Salzes in wenig Aceton, gereinigt aus A. + Ä., cremefarbene, mkr. Prismen u. Nadeln, schm. wasserfrei bei 150—153° zu einem Sirup, der bei 163° völlig verflüssigt ist. $[\alpha]_D^{26,5} = -9,4^\circ$ (W.; c = 1,015). Das Salz ist ll. in W., A., trockenem Aceton u. Chlf. — *N-Äthylchinicindihydrochlorid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, aus 95%ig. A. gelbe Stäbchen, F. 202—204° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +68,1^\circ$ (W.; c = 0,665). Die wss. Lsg. wirkt schwach anästhesierend u. gibt eine dunkel blaugraue Thalleiochinrk. — *N-Äthyl-dihydrochinicindihydrochlorid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, aus A., winzige Blättchen, F. 196—202° (Zers.). $[\alpha]_D^{27} = -14,4^\circ$ (W.; c = 1,007). Ist ll. in CH_3OH , u. Chlf., weniger in A., wl. in sd. Aceton. Anästheticum. — *N-Benzoyldihydrochinicinchlorhydrat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, kristallisiert aus alkoh. HCl + trockenem Aceton beim Verdunsten, gereinigt aus A. + Ä. Schmale Blättchen vom F. 161—164° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{24,5} = -65,9^\circ$ (50%ig. A.; c = 1,093). Ist ll. in CH_3OH , Chlf., weniger in k. A. u. wird mit wenig W. sirupös. Ebenfalls Anästheticum. *Äthyl-dihydrocupreicin-(Optotoxin)-Sulfat*, $(\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, aus A. haarfeine Nadelchen, die sich in W. mit fahler, grünlichgelber Farbe lösen, die mit wenig Mineralsäure citronengelb wird. F. 164 bis 166°, $[\alpha]_D^{28} = -7,8^\circ$ (W.; c = 1,090). Ist ll. in CH_3OH , zwl. in k. A. u. gelatiniert unter trockenem Chlf. Wirkt auf die Zungenspitze anästhesierend. — *Dihydrocupreicinhydrobromid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr}$, aus W. olivgelbe Blättchen vom F. 213 bis 215° (allmähliche Zers.) u. $[\alpha]_D^{21,5} = -5,4^\circ$ (W.; c = 0,827). Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine tief olivenbraune Farbe. Die Base koppelt leicht mit diazotierter Sulfanilsäure.

B. Glycinderivate des Chinicins. *Chinicylglycinanilidhydrochlorid*, $C_{28}H_{51}O_3N_3 \cdot 2HCl = R:N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot 2HCl$, aus Chinicinoxalat u. Chloracetanilid, krystallisiert aus der wss. Lsg. beim Sättigen mit HCl in der Kälte in hellgelben Nadeln. Sintern ab 130° , F. ca. 190° unter Gasentw. Die freie Base krystallisiert nicht. — *Chinicylglycin-p-oxyanilidsulfat*, $C_{28}H_{51}O_4N_3 \cdot H_2SO_4$, aus 50%ig. A. + 1 Tropfen verd. H_2SO_4 orangefarbene Blättchen oder Nadeln vom F. 212 bis 215° (Zers.), durchweg wl.

C. Hydrochloride von einigen benzoilierten Cinchoninalkaloiden. *Benzoilcinchonindihydrochlorid*, $C_{28}H_{36}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, aus A. + trockenem Ä. Prismat. Nadeln; wasserfrei vom F. 208–211°; ll. in W. u. CH_3OH , weniger in trockenem Chlf., wl. in k. abs. A. — *Benzoildihydrocinchonindihydrochlorid*, $C_{28}H_{36}O_2N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, durch katalyt. Red. der vorstehenden Verb. mit $PdCl_2$ gewonnen, aus A. + Ä. Rhomben vom F. 185–190° (Sintern ab 160°); $[\alpha]_D^{27.5} = +124,9^\circ$ (A.; c = 1,093). Ist ll. in Chlf., A., Aceton, weniger in W. — *Benzoilchinindihydrochlorid*, $C_{27}H_{28}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, aus A. + Ä. Prismen vom F. 229 bis 232° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{22} = +88,7^\circ$ (W.; c = 0,892). Ist ll. in W., CH_3OH , Chlf., weniger in A. — *Benzoildihydrochininchlorhydrat*, $C_{27}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, aus Aceton + trockenem Ä. + Lg. cremefarbige Prismen vom F. (wasserfrei) 235–240° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{24} = +140,6^\circ$ (A.; c = 1,298). Ist wl. in k. W. — *Cinchoteninmethylester*, $C_{19}H_{22}O_3N_2$, aus A. Platten vom F. 243–244,5° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{23} = +118,7^\circ$ (CH_3OH ; c = 0,206). Ist durchweg wl. — *Cinchoteninäthylesterhydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, aus A. + Ä. Plättchen vom Zersetzungspunkt ca. 250° . — *Cupretenin-(Chitenol)-Methylesterdihydrochlorid*, $C_{19}H_{22}O_4N_2 \cdot 2HCl$, aus alkoh. HCl + Ä. Seidige Nadelchen, die sich beim Erhitzen gelb färben u. bei ca. 200° zu einer Paste unter Zers. zusammenschmelzen. Ist ll. in W. u. CH_3OH . Kuppelt in alkal. Lsg. mit diazotierter Sulfanilsäure. — *Äthylidihydrocuprein (Optochin)*, $C_{21}H_{28}O_2N_2$, krystallisiert beim spontanen Verdampfen seiner Lsg. in Toluol in Aggregaten von unregelmäßigen Platten mit Krystalltoluol. Lufttrocken hat es den F. 80–84° u. $[\alpha]_D^{26.5} = -112,7^\circ$ (A.; c = 1,002). Nach dem Trocknen im Vakuum erst bei Zimmertemp., dann bei 100° liegt der F. bei 123–128° u. $[\alpha]_D^{25} = -136,2^\circ$ (A.; c = 1,005), Werte, die nahezu mit denjenigen der besten amorphen Präparate des Handels übereinstimmen. — *Äthylidihydrocupreinäthylbromid*, $C_{23}H_{30}O_2N_2 \cdot Br \cdot H_2O$, aus trockenem Aceton + Ä. rhomb. Plättchen, die wasserfrei über 120° zu einer viskösen M. erweichen u. bei 185° vollständig verflüssigt sind. $[\alpha]_D^{22} = -111,8^\circ$ (W.; c = 1,100). Ist ll. in W., CH_3OH , A., Aceton, Chlf. — *Dihydrochininäthylbromid*, $C_{22}H_{28}O_2N_2 \cdot Br \cdot 0,5H_2O$, aus W., dann aus A. + Ä. Blättchen vom F. (wasserfrei) 188–190° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{22.5} = -111,1^\circ$ (W.; c = 1,004). In Aceton weniger l. als vorstehende Verb. — *Hydrobromcinchonidin*, $C_{19}H_{23}ON_2 \cdot B$, F. 176 bis 177° ; $[\alpha]_D^{21.5} = -226,8^\circ$ (CH_3OH ; c = 0,1608). — *Hydrobromcuprein-(Hydrobromapochinin)-Dihydrobromid*, $C_{19}H_{23}O_2N_2 \cdot Br \cdot 2HBr \cdot 3,5H_2O$, aus Chinin durch 6-std. Erhitzen mit HBr (D. 1,49) auf 110° gewonnen, krystallisiert aus HBr in lohfärbenden Nadelchen, die bei 190–195° sintern u. sich bei 197–203° unter Aufblähen zers. $[\alpha]_D^{21} = -161,8^\circ$ (W.; c = 1,022). L. in k. abs. A. Die wss. Lsg. wird bei der Neutralisation tiefer gelb u. gibt dann mit $FeCl_3$ eine fable, braune Farbe. In alkal. Lsg. kuppelt die Base mit diazotierter Sulfanilsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1091–98. 1922. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research.) OHLE.

Michael Heidelberger und Walter A. Jacobs, *Synthesen in der Cinchoninreihe*. X. *Dihydrocinchonincolin* und die *Dihydrocinchinole*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtung, daß die Chinaalkaloide vom Typus des Chinicins gegenüber Pneumokokken eine bedeutend geringere baktericide Wirksamkeit entfalten als ihre Muttersubstanzen, veranlaßte die Vff. zu prüfen, ob diese Schwächung in Zusammenhang steht mit der Umwandlung der sekundären Alkoholgruppe der nativen

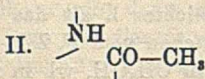
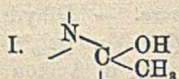
Alkaloide in die Ketogruppe der Toxinbasen. Sie stellten daher durch Red. derselben mit H_2 u. Pd-Schwarz die entsprechenden Alkohole, das *Dihydrocinchonin* u. das *Dihydrocinchinol* sowie einige ihrer Derivv. dar, die jedoch gegen Pneumokokken keine ausgesprochene Giftigkeit erkennen ließen. — Dagegen wird in der Chininreihe die beim Dihydrochinin u. der entsprechenden O-Äthylverb. fehlende Fluoreszenzfähigkeit durch die Red. der CO-Gruppe regeneriert.

Versuche. Die bei der Red. des Cinchonins entstehenden, opt. isomeren Dihydrocinchoninole konnten nur als Sulfate in kristallisiertem Zustand erhalten werden, die auf Grund der beträchtlich geringeren Löslichkeit der d-Verb. getrennt wurden. *d-Dihydrocinchoninolsulfat*, $(C_{19}H_{26}ON_2) \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, mikr., crèmefarbige Nadeln vom F. (wasserfrei) $223-224^\circ$ (Zers.) u. $[\alpha]_D^{20} = +63,6^\circ$ (W.; $c = 1,014$). Ist ll. in W., wl. in A. u. CH_3OH . — *l-Dihydrocinchoninolsulfat* aus $CH_3OH +$ Aceton, Blättchen derselben Farbe aber ohne Kristallwasser, F. $232-234^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -57,3^\circ$ (W.; $c = 1,109$). — Die Red. des Chinicins führt ebenfalls zu 2 Dihydrocinchinolen, von denen sich die d-Verb. direkt aus dem Reaktionsgut nach Neutralisation u. Zusatz von KNO_3 als Nitrat abscheidet. *d-Dihydrocinchinolnitrat*, $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot NHO_3 \cdot H_2O$, aus A. mattgelbe Rhomben vom F. $125-135^\circ$ (Zers.), wasserfrei F. $95-115^\circ$ u. $[\alpha]_D^{27,5} = +100,7^\circ$ (50% ig. A.; $c = 1,063$). Ist wl. in k. W., die wss. Lsg. gibt mit wenig HNO_3 oder H_2SO_4 blauviolette Fluoreszenz u. die Thalleiochinrk. — *d-Dihydrocinchinol*, $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot 0,5H_2O$, aus Bzl. crèmegelbe Rhomben vom F. ca. 80° u. $[\alpha]_D^{26} = +87,1^\circ$ (A.; $c = 1,045$). Ist ll. in A., Aceton, Chlf. u. wird unter trockenem Ä. oder Toluol harzig. — Das Chlorhydrat kristallisiert aus A. wasserfrei in Nadelchen vom F. $212-214^\circ$ u. $[\alpha]_D^{31} = +151,8^\circ$ (W.; $c = 1,096$), ll. in W., wl. in k. A. — Die l-Verb. fällt aus den Mutterlaugen des d-Nitrats auf weiteren Zusatz von KNO_3 in öligem Form aus u. wurde über die freie Base, die gleichfalls nicht kristallisiert, in das Dichlorhydrat übergeführt, aus konz. alkoh. HCl diamantartige Täfelchen vom F. 170° (Zers.) u. $[\alpha]_D = -117,7^\circ$ (W.; $c = 0,994$), ist sehr hygroskop. — *d-N-Methyldihydrocinchinol*, $C_{21}H_{30}O_2N_2$, durch Red. von N-Methylchinin oder durch Methylierung von d-Dihydrocinchinol gewonnen, aus 70% ig. A. Rhomben F. $165,5-166^\circ$ u. $[\alpha]_D^{27} = +93,9^\circ$ (A.; $c = 1,012$), sll. in Chlf., ll. in CH_3OH , A., wl. in k. Aceton u. Bzl.; gibt die Thalleiochinrk. u. in Ggw. von etwas HNO_3 oder H_2SO_4 violettblaue Fluoreszenz. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert in der Wärme grün. — Das Bromhydrat scheidet sich aus W. als Kruste wasserfreier Rhomb. Kristalle ab vom F. $218-223^\circ$ u. $[\alpha]_D^{24} = +80,2^\circ$ (W.; $c = 1,090$). Das Jodid u. Nitrat sind in W. noch schwerer l. — Das Dihydrochlorid kristallisiert aus A. + abs. Ä. in glitzernden wasserfreien Blättchen von sehr unscharfen F. unter Zers. u. $[\alpha]_D^{24} = +145,7^\circ$ (W.; $c = 1,078$), sll. in W., ll. in A., prakt. unl. in Aceton. — *d-N-Methyldihydrocinchinoljodmethylat*, $C_{22}H_{30}O_2N_2J$, aus W. mattgelbe Krusten rhomb. Kristalle vom F. $225-227^\circ$ u. $[\alpha]_D^{23,5} = +68,7^\circ$ (W.; $c = 1,025$), wl. in k. W. u. A. — *l-N-Methyldihydrocinchinol*, aus den Mutterlaugen der d-Verb. durch Verd. mit W., aus 60% ig. A. Täfelchen von $[\alpha]_D^{26,5} = -24,9^\circ$ (A.; $c = 1,003$), die bei $136,5-137,5^\circ$ zu einer trüben Fl. schm., die erst bei 144° klar wird. Es ist durchweg leichter l. als das d-Isomere. — Dihydrochlorid, aus HCl-haltigem A. mikr. Blättchen vom F. $232-235^\circ$ (Zers.) u. $[\alpha]_D^{24} = +1,45^\circ$ (W.; $c = 1,034$), sll. in W., ll. in CH_3OH , wl. in k. A., unl. in Aceton u. Chlf. — *l-N-Methyldihydrocinchinoljodmethylat*, aus W. in crèmefarbene Platten, F. $253-254^\circ$ (Zers.) u. $[\alpha]_D^{23} = -50,0^\circ$ (50% ig. A.; $c = 1,130$), wl. k. W., sd. A., Chlf., Aceton.

d-N-Äthyldihydrocinchinol, $C_{22}H_{32}O_2N_2$, aus 70% ig. A. Rhomben vom F. $140-141^\circ$ u. $[\alpha]_D^{23} = +91,7^\circ$ (A.; $c = 1,030$), ll. in A., CH_3OH , Chlf., zwl. in k. Aceton, wl. in k. Bzl. — Das Hydrochlorid kristallisiert mit 1 Mol. W. aus trockenem Methyläthyl-

keton in Rhomben vom F. 135° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{20,5} = +85,4^{\circ}$ (W.; c = 1,043), ll. in W. u. A., weniger in Aceton, swl. in trockenem Chlf. — Dihydrochlorid, aus konz. alkoh. HCl + \ddot{A} . wasserfreie Tafelchen, F. ca. 250° (bei raschem Erhitzen unter Zers.) u. $[\alpha]_D^{22} = 142,6^{\circ}$ (W.; c = 1,002), sl. in W., ll. in A., wl. in Aceton oder Chlf. — *d-N-Äthylidihydrochinicoljodmethylat*, $C_{22}H_{22}O_2N_2 \cdot 2H_2O$, aus W. Plättchen vom F. (wasserfrei) 135° u. $[\alpha]_D^{21} = +52,9^{\circ}$ (50%ig. A.; c = 0,962), ll. in A. oder Chlf. — Das durch Red. von N-Äthylidihydrochinicin erhaltene Basengemisch scheidet bei der Behandlung mit w. Lsg. zuerst die obige d-Verb. ab, während die Mutterlauge beim Eindampfen die nicht krystallisierende l-Base liefert. Ihr Dihydrochlorid scheidet sich aus HCl haltigem A. + \ddot{A} . in etwas bräunlichen Krystallrosetten ab vom F. $237-238^{\circ}$ u. $[\alpha]_D^{25} = -16,7^{\circ}$ (W.; c = 1,081). — *d-O-Äthylidihydrocupreicinolhydrochlorid*, $C_{21}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$, läßt sich aus wss. Lsg. durch NaCl aussalzen. Aus A. Platten mit Krystallalkohol, die nach dem Trocknen den F. $209-210^{\circ}$ u. $[\alpha]_D^{26} = +81,1^{\circ}$ (W.; c = 1,010) zeigen. Ist wl. in W. oder A. bei 0° , leichter l. in CH_3OH . Schmeckt bitter u. wirkt anästhesierend. Gibt ein wl. Bromid u. Nitrat. — *d-O-Äthylidihydrocupreicinol*, $C_{21}H_{20}O_2N_2 \cdot 2H_2O$, aus k. A. + W. nach Impfung strahlige M. flacher Nadeln. Bei Zimmertemp. fällt die Base stets ölig aus. Das Hydrat hat den F. $59,5-61,5^{\circ}$ u. $[\alpha]_D^{24,5} = +100,2^{\circ}$ (A.; c = 1,010). Ist ll. in A. oder Aceton. Wasserfrei, F. $56-58^{\circ}$ zu halbf. M., die erst bei $105-110^{\circ}$ vollständig verflüssigt ist. — Dihydrochlorid aus alkoh. HCl Tafelchen, F. $192-194^{\circ}$ (Zers.) u. $[\alpha]_D^{24} = +149,2^{\circ}$ (W.; c = 1,045), sl. in W., zl. in A., gelatiniert mit Chlf. — Weder die entsprechende l-Base, noch ihre Salze konnten in krystallisiertem Zustand gefaßt werden. — *d-N-Methyl-o-äthylidihydrocupreicinolhydrojodid*, aus Aceton prismat. Nadeln. *Freie Base*, $C_{22}H_{22}O_2N_2$, aus 50%ig. A. Tafelchen, F. $136,5-137^{\circ}$ u. $[\alpha]_D^{26,5} = +88,2^{\circ}$ (A.; c = 0,993), ll. in organ. Lösungsm. — *d-N-O-Diäthylidihydrocupreicinolhydrojodid*, aus Aceton Nadelchen. *Freie Base*, $C_{23}H_{24}O_2N_2$, aus 70%ig. A. + W. Rhomben, F. $110-111^{\circ}$ u. $[\alpha]_D^{20} = +87,1^{\circ}$ (A.; c = 0,804). (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1098-1107. 1922. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

E. Oliveri-Mandalà und G. Comella, Studien über Strychnin. (I. Mitteilung.) Verss., die im Mol. des Strychnins angenommene CHO-Gruppe durch milde Oxydationsmittel wie Bromwasser, $K_3Fe(CN)_6$ oder H_2O_2 , in die CO-Gruppe zu verwandeln, verliefen erfolglos, auch wenn als Ausgangsmaterial das in W. ll. N-Oxystrychnin angewendet wurde. Mit Br-Wasser in Ggw. von $CaCO_3$ entstand das bekannte Monobromstrychnin vom F. 220° neben unverändertem Strychnin, bei der Einw. von Br-Wasser allein auf N-Oxystrychnin die Bromhydrate derselben Basen. Bei der Umsetzung von Strychnin mit $K_3Fe(CN)_6$ konnte das von BECKURTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 3071) erhaltene Oxystrychnin nicht aufgefunden werden. Mit N-Oxystrychnin reagiert $K_3Fe(CN)_6$ unter B. des Salzes $(C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCN)_2 \cdot Fe(CN)_6 \cdot H_2O$. — Mit H_2O_2 in Eg. erhält man nur ein wasserhaltiges Acetat des N-Oxystrychnins, $C_{23}H_{22}O_6N_2 \cdot H_2O$, aus A. + \ddot{A} . Krystalle vom F. $163-165^{\circ}$ (Zers.). Auf Grund dieser negativen Befunde halten Vf. das V. einer CHO-Gruppe als Bestandteil eines hydrierten Benzolringes für ausgeschlossen. Sie nehmen dafür



Gruppierung (I.) an, was mit der schweren Angreifbarkeit der OH-Gruppe u. der Umwandlung des Strychnins in Isostrychnin im Einklang steht. Letzteres würde dann die Gruppierung (II.) enthalten. — Bei der Einw. von 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. auf N-Oxystrychnin in der Kälte erhält man die Säure $C_{21}H_{20}O_6N_2 \cdot 2H_2O$ vom F. 260° (Zers.) (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1711; C. 1908. II. 75). Nimmt man die Oxydation jedoch in der Wärme vor, so resultiert statt jener eine in W. sl. Säure, die mit Cu-Acetat als Cu-Salz

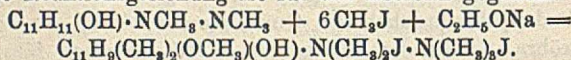
abgeschieden wurde. Durch Zerlegung desselben mit H_2S erhält man die Säure als amorphes Pulver vom F. ca. 200° (Zers.), wl. in A., unl. in Ä. Sie ist nicht mit Wasserdampf flüchtig. Aus den Analysenwerten konnte jedoch keine passende Formel abgeleitet werden. Sie färbt sich nicht bei Behandlung mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$. Sie erweist sich durch ihren charakterist. Geruch, sowie durch ihre Empfindlichkeit gegen HCl (Rotfärbung) als Indolderiv. u. gibt eine positive Fichtenspanrk. Bei der trockenen Dest. ihres Ca-Salzes entstand in der Tat *Indol*, nachgewiesen als Nitrosoderiv. u. Pikrat. Daraus geht hervor, daß im Strychnin ein Indolkomplex vorhanden sein muß. (Gazz. chim. ital. 53. 276—84. Palermo, Univ.) OHLE.

J. Gadamer und Gerhard von der Bruck, *Über die Einwirkung von Mercuriacetat auf Narkotin*. Es sollte versucht werden, durch Oxydation aus Narkotin ein Oxynarkotin zu erhalten. Mercuriacetat wirkte oxydierend ein, energischer aber zeigte sich dessen mercurierende Nebenrk., die sich zuerst dort betätigte, wo sich das beweglichste H-Atom befand, wobei diese Stelle vor oxydierender Einw. bewahrt wurde. Da eine Oxydation zu Oxynarkotin gerade an diesem durch den Hg-x-Komplex geschützten C-Atom hätte einsetzen müssen, war der Weg zum „Oxynarkotin“ durch die Nebenrk. des Mercuriacetats selbst versperrt worden. Es scheint ausgeschlossen zu sein, durch Oxydation aus Narkotin zu einem Oxynarkotin $C_{20}H_{23}O_8N$ zu gelangen, wie es BECKETT u. WRIGHT (Journ. Chem. Soc. London 76. 461) aus Opium erhalten haben wollen; die Annahme von RABE u. MC. MILLAN (LIEBIGS Ann. 377. 231; C. 1911. II. 564) — Identität mit Nornarcein — gewinnt an Wahrscheinlichkeit. — Bei der Oxydation von Narkotin mit Mercuriacetat nimmt die opt. +Drehung zunächst zu, dann wieder ab. (Arch. der Pharm. 261. 117—38 Marburg, Univ.) DIETZE.

A. Heiduschka und N. J. Meisner, *Beiträge zur Mikrochemie der Alkaloide*. Die Vers. zur Isolierung u. Reinigung sind vornehmlich die Extraktion u. Sublimation, bei denen aber häufig Vorarbeiten nötig sind. I. Extraktion. 2 App. werden beschrieben. Der eine besteht aus einer auf Glasplatte luftdicht aufgeschliffenen Glocke mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung die Evakuationsröhre, durch die andere die Extraktionsröhre führt, deren obere lichte Weite 3—4 mm, die untere 1 mm u. die Länge 8—10 cm beträgt. Sie mündet direkt auf dem Objektträger, die Fl. mit dem gel. Alkaloid gelangt also unmittelbar an den Ort, wo die Rk. vorgenommen werden soll. In die Extraktionsröhre wird ein Wattebäuschchen eingeführt, darauf die zu extrahierende Substanz gegeben. Die Röhre wird an den Best.-Ort gebracht u. nach Angabe der Vff. mit dem Lösungsm. extrahiert. — Für Fälle, in denen größere Mengen extrahiert werden, wird ein einfacher App. aus einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz verwendet, das mit einfachem durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, durch den das Extraktionsröhrchen führt. Als Aufiangefäß dient ein 5 cm langes, 5 mm weites, auf einer Seite spitz zugeschmolzenes Glasröhrchen. An den seitlichen Ansatz wird, unter Zwischenschaltung einer Woulfscen Flasche, die Wasserstrahlpumpe angesetzt. Das Röhrchen mit Fl. wird mit kleiner Zange hochgehoben, das Extraktionsgut mit Capillarpipette herausgesaugt. — II. Sublimation. Bei gewöhnlichem Druck wird der Tunmannsche (Apoth.-Ztg. 27. 497; C. 1912. II. 659), bei vermindertem Druck der Edersche App. (Mikrosubl. der Alkaloide im luftverd. Raume, Dissert. Zürich 1910) verwendet. Nach beiden Verss. wurde der mikrochem. Nachweis in den Sublimaten folgender Alkaloide geprüft: Coffein, Theobromin, Strychnin, Cinchonin, Morphin, Kodein, Apomorphinhydrochlorid, Thebain, Narkotin, Chinidin, Chinin, Atropin, Cocain, Brucin, Scopolaminhydrobromid, Aconitin, Narcein, Colchicin, Veratrin, Cantharidin. Die Sublimationsgrenzen einiger Alkaloide wurden festgestellt; demnach fallen die Grenzen von Coffein u. Theobromin über Strychnin, Morphin, Kodein, Chinin gegen Brucin hin immer mehr ab.

In dieser Reihenfolge steigt auch die Neigung zu Veränderungen bei der Sublimation auf der Asbestplatte. (Arch. der Pharm. 261. 102—17. Dresden.) DIETZE.

Max und Michel Polonovski, *Dijodmethylate in der Eserinreihe*. Beim mehrstd. Behandeln mit CH_3J in methylalkoh. Lsg. im Rohr geben Eserolin, Eserethol u. Eseretholmethin Prodd., die etwas mehr als 1 Mol. CH_3J aufgenommen haben, während die Dihydroderiv. der Eserinreihe, insbesondere die Methinbasen mit 2 Mol. CH_3J stabile wenn auch noch nicht krystallisiert erhaltene Dijodmethylate liefern. Das *Dijodmethylat des Dihydroeserinmethins*, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ u. das *Dijodmethylat des Dihydroeseretholmethins*, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}(2\text{CH}_3\text{J})\text{H}_2\text{O}$, werden von Alkalien auch in der Hitze nicht angegriffen. — Methylirt man mit überschüssigem CH_3J in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat, so gelangt man zu gut krystallisierenden Verbb., die aber außer durch Anlagerung von 2 Mol. CH_3J noch durch erschöpfende Methylierung des betreffenden Alkaloids eventuell unter Ringöffnung entstanden sind. In der eigentlichen Eserinreihe ist hierbei die Doppelbindung verschwunden, wohl infolge Methylierung des ungesätt. Pyrrolkerns, da diese Dijodmethylate durch $\text{Zn} + \text{HCl}$ nicht mehr reduziert werden. Vom *Eserolin*, *Eserin*, *Eserolinmethyläther* oder *Eserolinmonojodmethylat* aus gelangt man zum selben opt. inakt. *Dijodmethylat des Methyläthers des Dimethyleserolinmethins*, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}_2$ oder $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}_2$ vom F. 235°. Außer 2 Mol. CH_3J u. 1 Mol. H_2O müssen hier noch 4 CH_3 an das Eserolinmol. addiert sein, wovon eines die OH-Gruppe verestert, das zweite an den bas. N zur B. der Methinbase geht u. die beiden letzten sich an die Doppelbindung des zweiten als Pyrrolring angenommenen Kerns anlagern. — Ebenso mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ methylirt liefert der *Eserolinäthyläther* (*Eserethol*) wie auch das *Eseretholmethin* ein Dijodmethylat vom F. 207°, das eine CH_2 -Gruppe mehr enthält als das vorige. — *Dihydroeserin*, *Dihydroeserolin* u. *Dihydroeserinmethin* liefern bei erschöpfender Methylierung ein in A. wl. *Dijodmethylat* $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}_2$ vom F. 205°, das also 2 CH_3 weniger enthält als das nicht hydrierte Prod. Folgende Reaktionsgleichung ist für das Eserolin gegeben:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1813—15.)

BEHRLE.

L. Rosenthaler, *Über Loganin*. Nach DUNSTAN u. SHORT (Pharmaceutical Journ. [3] 14. 1025) ist Loganin ein Glucosid aus dem Fruchtmus von *Strychnos nux vomica* von der Zus. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_{14}$ oder $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$. Nach Vf. hat Loganin: F. 223—224°, $[\alpha]_D = -82,8$, Elementarzus. 51,7% C, 6,73% H, bildet aus W. Prismen, aus Essigäther lange Nadeln, gibt mit Bleiessig oder Tannin keinen Nd., spaltet sich mit Emulsin in Glucose unter Blaugrünfärbung der Fl., gibt beim Eindampfen mit verd. H_2SO_4 Violettfärbung u. beim Überschichten der wss. Lösung auf konz. H_2SO_4 purpurfarbenen Ring, beim Umschütteln rötliche Fl. u. blaue Fluorescenz. Sämtliche Rkk. stimmen nahezu mit den von M. BRIDEL (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 49; C. 1911. II. 769) für das Glucosid *Meliatin*, aus *Menyanthes trifoliata* L., $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$, angegebenen überein; beide sind identisch. Da Loganin zuerst aufgefunden wurde, ist Meliatin zu streichen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 398—400. Bern.)

DIETZE.

A. H. Drew, *Die Laboratoriumsdarstellung eines gereinigten Hämatoxylin*. Die angegebene Methode beruht auf Behandlung der alkoh. Lsg. von Hämatoxylin des Handels, das seit dem Kriege, angeblich infolge Überoxydation, vielfach in der histolog. Technik versagt, mit möglichst feinem Zn-Staub in der Hitze. (Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 307. 1922. London, Imp. cancer res. fund; Ber. ges. Physiol. 18. 314. Ref. HERXHEIMER.)

SPIEGEL.

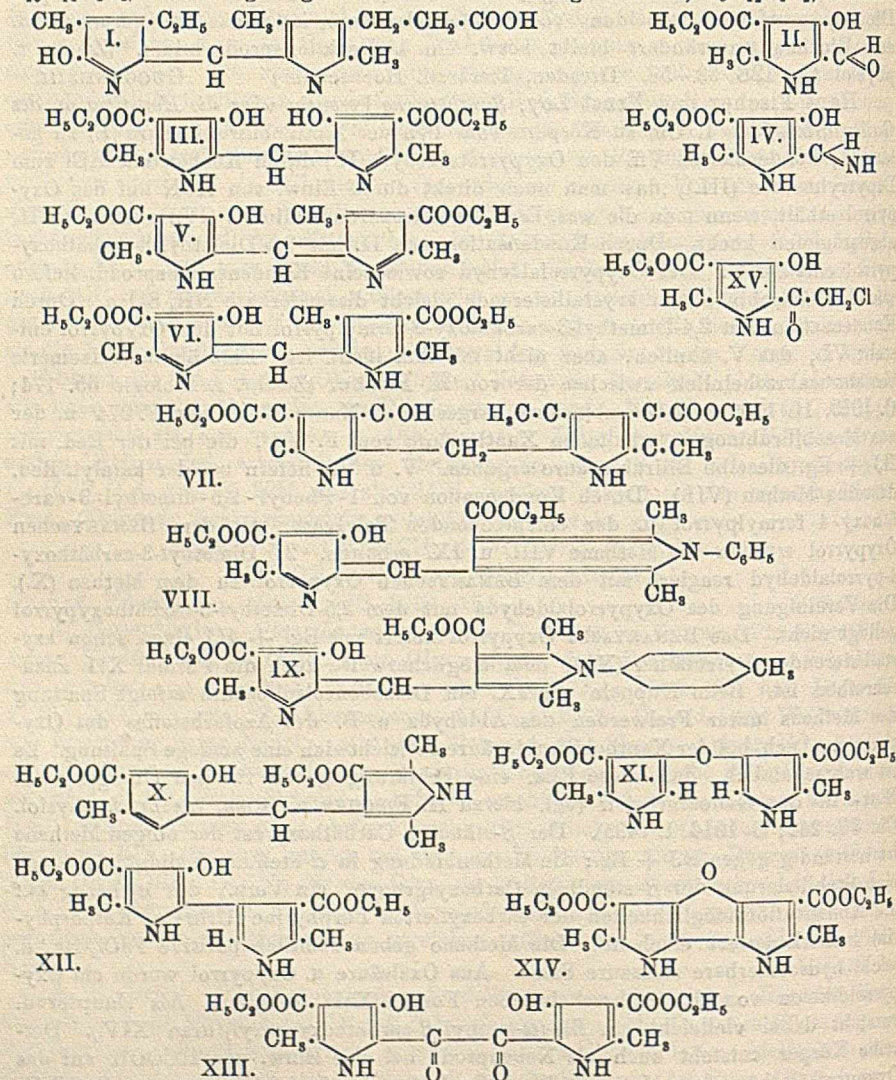
Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. IX. Mitt. (VIII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 38; C. 1921. I. 792.) *Dioxim der α -Diketocholansäure und seine*

Umlagerung. *Dioxim* $C_{25}H_{38}N_2O_4$, B. aus dem Na-Salz der Diketochoholsäure u. NH_4OH , HCl in wss.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von NaOH (2 Std. Wasserbad). Krystallisierte Abscheidung, u. Mk. Doppelpyramiden, sintert bei 169–170°, schäumt auf bei 184–187°, wl. in A. Zur Umlagerung wird das Dioxim kurze Zeit mit etwa der 10-fachen Menge starker H_2SO_4 auf dem Dampfbad erhitzt, auf Eis gegossen und mit NaOH versetzt, worauf ein Nd. entsteht, der mit mehr NaOH wieder in Lsg. geht. Beim Ansäuern der letzteren mit Essigsäure erfolgt Abscheidung. Aus A. + W. mkr. Nadelbüschel. Sintert bei 162°, bei 184–187° feine Gasbläschen. Aufschäumen unter Braunfärbung bei 196–197°. Erhitzt man das in h. HCl gel. Dioxim, so erfolgt Abscheidung von Diketochoholsäure, indes das Umlagerungsprod. des Dioxims unverändert bleibt bezw. ein l. Reaktionsprod. bildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128 53–58. Dresden, Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Hans Fischer und Ernst Loy, *Synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffes*. I. Um zu Körpern vom Typ der Xanthobilirubinsäure (I.) zu gelangen, kondensierten Vf. den Oxypyrrrolaldehyd (II.) durch Kochen mit HCl zum Dipyrrylmethen (III.), das man auch direkt durch Einw. von HCN auf das Oxypyrrrol erhält, wenn man die wss. Lsg. des salzsauren Aldimins (IV.) ohne mit NH_3 abzustumpfen kocht. Durch Kondensation von II. mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrrol entsteht V. Der Oxypyrrrolaldehyd sowie seine Kondensationsprodd. liefern wie das Bilirubin schön krystallisierende, leicht dissoziierbare NH_4 -Salze. Durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrrol mit dem Oxypyrrrol entsteht VI., das V. ähnlich, aber nicht mit ihm ident. ist. Eine ähnliche Isomerie besteht wahrscheinlich zwischen der von H. Fischer (Ztschr. f. Biologie 65. 174; C. 1915. II. 1105) aus Bilirubinsäure dargestellten Xanthosäure vom F. 274° u. der aus Mesobilirubinogen erhaltenen Xanthosäure vom F. 294°, die bei der Red. mit HJ + Eg. dieselbe Bilirubinsäure ergaben. V. u. VI. liefern bei der katalyt. Red. dasselbe Methan (VII.). Durch Kondensation von 1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrrol u. der entsprechenden Tolyverb. mit dem BENARYSchen Oxypyrrrol wurden die Methane VIII. u. IX. erhalten. 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-pyrrrolaldehyd reagiert mit dem BENARYSchen Oxypyrrrol zu dem Methen (X.). Die Vereinigung des Oxypyrrrolaldehyds mit dem 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrrol gelingt nicht. Das BENARYSche Oxypyrrrol liefert mit Eg. + HJ einen schön krystallisierenden Pyrrroläther (XI.), dem möglicherweise auch die Formel XII. zuzuschreiben ist. Beim Kuppeln von IX. mit Diazobenzolsulfosäure erfolgt Spaltung des Methens unter Freiwerden des Aldehyds u. B. des Azofarbstoffes des Oxypyrrrols. Auch bei der Xanthobilirubinsäure vollzieht sich eine analoge Spaltung. Es ist wahrscheinlich, daß diese Rkk. eine Erklärung geben für den Übergang des Blut- in den Gallenfarbstoff (vgl. hierzu H. FISCHER u. RÖSE, Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 262; C. 1914. I. 1435). Der β -ständige Carbäthoxyrest der obigen Methene ist beständig gegen HJ + Eg.; die Methenbindung in α -Stellung bedingt also auch eine Stabilisierung der β -ständigen Carboxylgruppe, ein Verh., das in bezug auf die Konstitutionsmöglichkeiten der carboxylierten Porphyrine (Urin- u. Kotporphyrin) bemerkenswert erscheint. Die Methene geben sämtlich positive $FeCl_3$ -Rk. u. leicht hydrolysierbare salzsaure Salze. Aus Oxalsäure u. Oxypyrrrol wurde ein Oxypyrrroldiketon von der wahrscheinlichen Formel XIII. erhalten. Als Hauptprod. entsteht dabei vielleicht ein Bis-(α -methyl- β -carbäthoxy-pyrryl)furan (XIV.). Derselbe Körper entsteht auch als Nebenprod. bei der Einw. von $HCOOH$ auf das Oxypyrrrol neben dem Methen (III.). Oxalester reagiert bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ unter Bindung der Glyoxylsäure des Oxypyrrrols. Mit Chloracetonitril entsteht das Chloracetoketon (XV.), mit Acetonitril entsteht XII.

Versuche. 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methyl-2-formylpyrrrol, $C_9H_{11}O_4N$ (II.). 3 g Oxypyrrrol werden in 10 ccm Chlf. mit 3 g HCN bei 0° mit HCl-Gas gesättigt.

Nach einigen Stdn. krystallisierte das salzsaure Imin des Oxypyrrolaldehyds in farblosen glänzenden Blättchen aus, woraus das *freie Aldimin*, $C_9H_{12}O_3N_2$ (IV.). Aus A. Nadeln, Zersetzungspunkt bei 235° , Ausbeute 2,5 g. Mit Ehrlichschem Reagens Grün-, beim Kochen Rotfärbung, mit $FeCl_3$ schwarzviolett. Krystallisiert aus W. unzersetzt, swl. in absol. A., unl. in Chlf. u. Bzl. Zur Darst. des Aldehyds erhitzt man mit verd. NaOH u. säuert mit Essigsäure an. Der gelbe Nd. krystallisiert aus A. in Nadelchen vom F. $187-188^\circ$. Mit Ehrlichschem Reagens rot, mit $FeCl_3$ schwarzviolett. Ll. in A., Eg., Chlf., Pyridin, wl. in h. W. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14}N_4O_4$, schwach gelb gefärbte Blättchen aus Eg. — *Oxim*, $C_9H_{12}O_4N_2$, farblose



Nadeln aus A., Zersetzungspunkt 202° . — *Acetylverb. des Oxims*, $C_{11}H_{14}O_5N_2$, weiße Nadeln, F. 115° , ll. in Eg. u. Aceton, mit Ehrlichschem Reagens Rot, mit $FeCl_3$ vorübergehende Grünfärbung. — NH_4 -Salz, aus der alkoh. Lsg. des Aldehyds beim Einleiten von NH_3 . Fleischfarbene dicke Stäbchen, leicht dissoziierbar. —

Bis(3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl)methen, $C_{17}H_{20}O_6N_2$ (III), B. beim Erhitzen des salzsauren Aldimins von II. Aus Eg. oder A. gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 240—275°. Ehrlichsche Rk. negativ. Dasselbe Prod. entsteht auch beim Erhitzen von II mit Oxypyrrrol in alkoh. Lsg. bei Ggw. von $KHSO_4$ oder HCl . — NH_4 -Salz, orangerote Blättchen. — (3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrylidyl)-methen, $C_{18}H_{22}N_2O_6$ (V.), aus den Komponenten in sd. alkoh. Lsg. bei Ggw. von $KHSO_4$. Aus A. gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 245°, zl. in Eg., Chlf., Pyridin, unl. in W. Ehrlichsche Rk. negativ, mit $FeCl_3$ Dunkel-färbung, in konz. HCl rote Lsg., die beim Erwärmen einen orangefarbenen Nd. des Chlorhydrates abscheidet, das in A. dissoziiert u. in Chlf. beständig ist — (3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl)methan, $C_{14}H_{14}O_6N_2$ (VII.), durch Red. von (V.) mit Pt-Schwarz. Farblose Nadeln aus A., F. 191°, ll. in A., Eg., Bzl. u. Chlf. — *Reaktionsprodd. aus Benaryschem Oxypyrrrol und Eg. + HJ*. 4 g Oxypyrrrol werden mit 40 ccm Eg. + HJ $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt, mit PH_4J entfärbt u. der Eg. abdest. *Verb.* $C_{16}H_{20}N_2O_5$ (XI.) oder (XII.), aus A. u. Eg. Blättchen vom F. 158°, mit Dimethylaminobenzaldehyd + $KHSO_4$ Grünfärbung, ebenso mit Benzaldehyd u. HCl , mit Diazobenzolsulfosäure grüner Farbstoff. Mit festem Benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Lsg. violetter Farbstoff, der aus Ä. u. Chlf. in 6-eckigen Blättchen krystallisiert. Bei einem 2. Vers. wurde aus dem Rohprod. beim Umkrystallisieren aus A. + W. ein in A. unl. Körper (XIV.) erhalten, der aus Eg. in farblosen Blättchen F. 282° krystallisiert. Mit Ehrlichschem Reagens Grünfärbung, mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 230°. — *Bis*(3-oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl)methen, $C_{17}H_{20}O_6N_2$. 5 g Oxypyrrrol werden mit 10 ccm 90%ig. $HCOOH$ erhitzt. Aus A. u. Eg. gelbe Nadeln. Verkohlt langsam zwischen 240—275°. — *Bis*(α -methyl- β -carbäthoxy-pyrryl)furan, $C_{16}H_{18}N_2O_5$, farblose Blättchen aus der Mutterlauge des vorstehenden Körpers, Zersetzungspunkt 282°, mit Ehrlichschem Reagens Grünfärbung, mit $FeCl_3$ keine Rk., l. in Pyridin, weniger l. in Eg., Aceton u. A. — *Bis*(3-oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrryl)-diketon, $C_{18}H_{20}O_6N_2$ (XIII.), aus 2 Mol. Oxalsäure u. 1 Mol. Oxypyrrrol bei 125°. Aus Eg. F. 245—250°. Mit $FeCl_3$ starke Enolrk., Ehrlichsche Rk. negativ, swl. in Chlf., A., Aceton u. Lg., l. in Pyridin. — *Bis*(α -methyl- β -carbäthoxy-pyrryl)furan, $C_{16}H_{18}N_2O_5$ (XIV.) ist enthalten in dem gelben in wss. NH_3 nicht löslichen Rückstand von XIII. Blättchen aus h. Eg., Zersetzungspunkt 282°. — 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methyl-2-glyoxy-lsäurepyrrrol, $C_{10}H_{11}NO_6$, weiße Nadeln aus W., Zersetzungspunkt 201°, mit Ehrlichschem Reagens Rot., mit $FeCl_3$ Dunkelfärbung. — 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methyl-2-chloracetylpyrrrol, $C_{10}H_{12}O_4NCl$ (XV.), aus Oxypyrrrol u. Chloracetonitril in äth. Lsg. beim Einleiten von HCl . Aus W. Nadelchen, Krystalle aus Aceton. Zersetzungspunkt 243°, ll. in Eg., A. u. Aceton, unl. in W., Ehrlichsche Rk. schwach rot, beständig gegen konz. HCl u. k. $NaOH$. Das durch Umsetzung mit $(CH_3)_2NH$ erhaltene Amin krystallisiert aus Bzl. in farblosen Nadeln von F. 160°. — *Verb.* $C_{18}H_{22}O_6N_2$ (VI.), aus A. orangegelbe Blättchen, Zersetzungspunkt 244°, Bräunung ab 230°. Aus Chlf. gelbe Nadelchen, ll. in h. Eg. u. Pyridin, wl. in A. u. Chlf., swl. in Ä. u. Lg., unl. in W. Ehrlichsche Rk. schwach, mit $FeCl_3$ dunkelrot. — Chlorhydrat aus konz. HCl , rotorange Nadeln, F. 207°. Bei der katalyt. Red. entsteht VII. — *Verb.* $C_{25}H_{28}O_5N_2$ (IX.), glänzende Blättchen aus A., F. 211°, zll. in sd. A., in Ä. fast unl., ll. in h. Eg., Ehrlichsche Rk. schwach positiv, mit $FeCl_3$ rot. Bei der Kupplung mit Diazobenzolsulfosäure erfolgt Aufspaltung unter B. von 1-p-Toluy-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrrol-4-aldehyd u. der Azoverb. des Oxypyrrrols. — *Verb.* $C_{18}H_{22}O_5N_2$ (X), gelbe Blättchen F. 240°, rotes Chlorhydrat, leicht hydrolysierbar. *Verb.* (VIII.), mkr. Nadelchen aus Chlf.-Lg., verkohlt ab 210°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 59—84. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

A. Papendieck, Über das Porphyrin der menschlichen Faeces. Durch Vers. an

Gesunden, welche längere Zeit hindurch eine Chlorophyll- u. blutfreie Nahrung erhielten, wurde festgestellt, daß das Auftreten des Kotporphyrins in engem Zusammenhang steht mit der Verabreichung bluthaltiger Nahrung. Nach mehrtägiger Karenz war kein Kotporphyrin mehr nachweisbar. Zulage von Eiern u. Spinat bedingte keine Steigerung des Porphyringehaltes, wohl aber Fleichnahrung. Offenbar wird der in den Magendarmkanal gelangende Blutfarbstoff auf einem noch nicht näher bekanntem Wege in Porphyrin verwandelt. Die beobachteten Absorptionsstreifen 603 u. 555 der HCl-Lsg. der aus dem Kot isolierten Porphyrine lassen keine Beziehungen erkennen zu den bekannten Porphyrinen. Eine Identität mit dem Harnporphyrin erscheint trotz des Vorhandenseins des Violetttreifens VI $\mu\mu$ 410 ausgeschlossen, weil das Porphyrin der Faeces bei essigsaurer Rk. im Gegensatz zum Harnporphyrin in Ä. l. ist. Es lag offenbar ein Gemisch verschiedener Porphyrine vor. Die Hauptmenge des ausgeschiedenen Porphyrins verhält sich in den geprüften chem. u. physikal. Eigenschaften wie H. FISCHERS Kotporphyrin ($C_{88}H_{88}N_4O_8$). Ein Begleitfarbstoff, dessen Anwesenheit sich dadurch kund tut, daß die Lage der Absorptionsstreifen im HCl-Auszuge nicht für H. FISCHERS Kotporphyrin stimmen, ist im Gegensatz zum Harn- u. Kotporphyrin aus salzsaurer Lsg. leicht in Chlf. überföhrbar, verhält sich aber im übrigen in den geprüften chem. u. physikal. Eigenschaften wie ein Porphyrin. Der Farbstoff ließ sich dem Chlf. durch Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH vollständig entziehen. Er ist bei essigsaurer Rk. in Ä. löslich. Die Absorptionsstreifen in 25%ig. HCl schwankten I zwischen 602 u. 596 (meist 597), II zwischen 556 u. 553 (meist 553). Der Violetttreifen lag zwischen 409 bis 407. Auch an den Fällen von 12 Ulcuskranken u. im Kot eines Hämatoporphyrinurikers ließ sich wie auch im Kot des Gesunden neben Kotporphyrin das in Chlf. lösliche Porphyrin nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 109—118. Hamburg-Eppendorf, Allgemein. Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Über die Struktur der Proteine*. Beim chem. u. fermentativen Abbau verschiedener Proteine gelang es, das native V. von Diketopiperazin im Eiweiß, das durch verschiedene Befunde wahrscheinlich gemacht worden war, eindeutig festzustellen. Seidenfibroin wurde durch 48-std. Stehen mit 70%ig. H_2SO_4 partiell hydrolysiert, die H_2SO_4 entfernt, das Hydrolysat zur Trockne gedampft u. mit Essigester extrahiert. Aus dem nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibenden Prod. konnte durch fraktionierte Krystallisation eine Substanz von den Eigenschaften des *Glycyl-d-alaninanhydrids* isoliert werden. Ausbeute 0,5% auf den N-Gehalt des Hydrolysats berechnet. In ähnlicher Weise konnte aus partiell hydrolysiertem Casein 0,6% *l-Leucyl-d-valinanhydrid*, in sehr geringer Ausbeute *l-Phenylalanyl-d-alaninanhydrid* extrahiert werden. Aus trypsinverdautem Gliadin ließ sich in geringer Menge ein krystallisiertes Anhydrid aus *l-Leucin* u. *l-Prolin* isolieren. Perlmutterglänzende Krystalle aus W. + A. F. 160°, $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. ca. -120° . Aus der Mutterlauge dieses Anhydrids wurde *l-Prolinglycinanhydrid* erhalten, F. 209°, $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. $-206,5^\circ$. Ausbeute auf den N-Gehalt des Hydrolysats berechnet 0,6%. Vf. vermutet, daß die aufgefundenen Anhydride in Eiweiß vorgebildet existieren, u. diskutiert an Hand von Beispielen die Möglichkeiten, nach welchen diese Anhydridkomplexe in das Eiweißmol. eingelagert u. bei der Hydrolyse zu Aminosäuren aufgespalten werden können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 119—28. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

A. Fodor, *Über einige präparative Darstellungsmethoden von ultraviolettlen Eiweiß-Solen und die Bedeutung dieser für Kolloidchemie und Biologie*. IV. Mitteilung über Proteine. (III. vgl. Kolloid-Ztschr. 30. 313: C. 1923. I. 1127.) Läßt man opt. klare Lsgg. von *Hühnerweiß* (in der 10fachen Menge W.) unter Zusatz einiger Thymolkryställchen mehrere Monate im Eisschrank stehen, so wird sie stark opak u. flockt sogar etwas aus. Die vom Thymol u. dem Gerinnsel filtrierte Fl. läßt

unter dem Ultramikroskop stark aggregierte Gebilde ohne merkbare Brownsche Bewegung erkennen, die auf NaOH-Zusatz bis zur schwach alkal. Rk. gegen Lackmus sich bis zu Primärteilchen mit lebhafter Brownscher Bewegung dispergieren. Diese Enhydronen verwandeln sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell in Ekhydronen, d. h. die Zahl der ultramkr. sichtbaren Primärteilchen nimmt mehr u. mehr ab, bis die Fl. schließlich opt. leer wird. Nach längerem Aufbewahren dieser Lsg. im Eisschrank in Ggw. von Thymol bilden sich wiederum ultraviolette Teilchen, u. wenn die Fl. dabei neutral wird, so entstehen sogar größere Aggregate.

Globulin, das aus Rinderblutserum mit dem gleichen Vol. gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gefällt, durch Umfällung gereinigt worden ist, löst sich in W. zu einer milchigen Fl., die neben größeren Partikeln auch sehr bewegliche Primärteilchen enthält. Auch die unter Zusatz von etwas $\text{NaOH}\cdot\text{SO}_4$ frei dialysierte Fl. zeigt unter dem Ultramikroskop das gleiche Bild. Eine vollständige Verdunklung des Gesichtsfeldes durch Zusatz größerer Mengen NaOH gelingt hier nicht, da insbesondere die Erythrofraktion einen beträchtlichen Widerstand gegen die Ekhydronisierung aufweist. Diese Globulinsole sind sehr beständig; sie lassen sich mit Vuzinlsg. steril aufbewahren, wobei allerdings allmählich eine Disgregation der Partikel stattfindet.

Eine opt. heterogene Caseinlsg. kann man in der Weise herstellen, daß man das Protein (dargestellt nach HAMMARSTEN) in Kalkwasser löst, das Ca durch eine 5%ig. Peptonlsg. (Caseinpepton oder Seidenpepton) bindet u. unter Zusatz eines Thymolkryställchens dialysiert, bis sich kein Ca mehr nachweisen läßt. Schon nach dem Zusammengießen der ursprünglich klaren Lsgg. erhält man eine stark getrübe Fl. Das so erhaltene Caseinatsol ist sehr beständig, kann ohne Veränderung aufgeköcht u. sterilisiert werden. Mit Na-Caseinat gelingt die Herst. eines derartigen Soles nicht, da dabei auch die dehydratisierende Wrkg. der Ca^{++} -Ionen eine Rolle spielt. Das Wesen der Herstellung von Enhydronen des Caseins ist somit auf einen dehydratisierenden Kondensationsvorgang zurückzuführen, dessen extremstes Stadium, die Flockung, durch die Anwesenheit eines Schutzkolloids (Pepton), das gleichzeitig auch die Rolle des Fällungsmittels übernimmt, vermieden wird. Eine ganz ähnliche Wrkg. wie Pepton üben die *Pflanzenschleime*, z. B. Caragheenextrakt aus. Abschließend erörtert Vf. die Bedeutung dieser Proteinsole für die Kolloidchemie der Proteine u. die Biologie insbesondere der Proteintherapie. (Kolloid-Ztschr. 32. 103–107. Halle, Univ.)

OHLE.

H. Studel und S. Nakagawa, *Über die Einwirkung von Alkali auf Thymonucleinsäure und Hefenucleinsäure*. Die verschiedenartige Resistenz der Thymo- u. Hefenucleinsäure (vgl. STEUDEL u. PEISER, Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 262; C. 1923. III. 312) gegenüber verd. NaOH läßt sich polarimetr. feststellen. Unter der Einw. von 2–3 Mol. NaOH verschwindet die Drehung von thymonucleinsäurem Na u. kehrt nach der Neutralisation in alter Stärke wieder, auch wenn die Lsg. mehrere Tage gestanden hatte. Beim hefenucleinsäuren Na sinkt die Drehung nicht bis 0, sondern es bleibt immer noch eine kleine Rechtsdrehung. Neutralisiert man nach 30 Min., so erhält man den ursprünglichen Wert wieder, neutralisiert man erst nach 3-std. Stehen, so sind die Drehungswerte merklich geringer, wenn 2 Mol. NaOH zugesetzt wurden; der Drehungswert sinkt noch stärker, wenn 4 Mol. NaOH stehen gelassen wurden, u. geht bei 8 Mol. in die entgegengesetzte Drehung über. In der Hefenucleinsäure sind also die einzelnen Komponenten in lockerer, leicht hydrolysierbarer Bindung, welche wahrscheinlich durch anhydridartige Verkettungen des Phosphorsäureesters herbeigeführt werden. Bei der Auflösung von künstlichem u. natürlichem nucleinsäuren Clupein (Heringsköpfen) in NaOH macht sich die Rechtsdrehung der Nucleinsäure nicht bemerkbar. Es zeigt sich vielmehr eine allmähliche Abnahme der Linksdrehung, die auf das Clupein zurückzuführen ist.

Guanylsaures Na wird in 10%ig. HCl allmählich unter Abspaltung von Guanin zersetzt, wobei die Linksdrehung der Guanylsäure sowohl in HCl, noch mehr aber in NaOH merklich zurückgeht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 129—34. Berlin, Univ.)

GUGGENHEIM.

N. D. Zelinsky und W. S. Ssadikow, *Über die Spaltung der Eiweißstoffe mit Ameisensäure*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 136. 241; C. 1923. III. 784.) 50%ig. HCOOH spaltet *Gelatine* selbst nach 85std. Kochen nicht bis zum abiureten Stadium, 50%ig. Eg. greift *Gelatine* beim Kochen überhaupt nicht an. Im Autoklaven bei 180° gelingt dagegen bereits mit 10%ig. HCOOH nach 3 Stdn. die Erreichung des abiureten Zustandes. Eg. wirkt unter denselben Bedingungen viel schwächer. — Die Entfernung der HCOOH aus dem Hydrolysat gelingt weder durch überhitzten Dampf noch durch Extraktion mit Ae. Unter den Spaltungsprodd. bei der Autoklavenhydrolyse mit HCOOH treten keine Aminosäuren auf. Augenscheinlich wirkt diese Säure auf die anfangs entstandenen Bruchstücke des Eiweißmol. kondensierend ein. (Biochem. Ztschr. 137. 397—400. Moskau, Univ.)

OHLE.

W. S. Ssadikow und N. D. Zelinsky, *Über die Beziehungen zwischen katalytischen und fermentativen Spaltungen der Eiweißstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter katalyt. Spaltung der Eiweißstoffe verstehen Vf. die Hydrolyse derselben mit 1%ig. Mineralsäuren im Autoklaven. Vf. haben nun *Gelatine* u. *Casein* der katalyt. Spaltung mit H_3PO_4 unterworfen u. die Menge der dabei entstehenden anhydridartigen Prodd., die durch Ä., Essigester u. Chlf. dem Hydrolysat entzogen werden können, verglichen mit der Menge derselben Prodd., die bei der völligen fermentativen Aufspaltung der beiden Proteine entstehen. Dabei ergab sich, daß bei der katalyt. Spaltung mehr Anhydride entstehen als bei der Fermenthydrolyse. Diese ist also keine vollständige, da die Katalyse der fermentativ gespaltenen Eiweißkörper nach Entfernung der Anhydride eine neue Menge dieser Spaltstücke liefert. — Fermentative Spaltung u. Säurekatalyse der Proteine verlaufen chem. im gleichen Sinne. Am Beispiel des Caseins wurde ferner nachgewiesen, daß die anhydridartigen Verb. nicht sekundär entstehen, da ihre Menge anfangs schnell zunimmt u. allmählich wieder absinkt. Nach 1 std. Katalyse betrug die Ausbeute an Anhydriden bereits ca. 20% des angewendeten Caseins, nach 3 Stdn. 24% u. nach 10 Stdn. ca. 15%. (Biochem. Ztschr. 137. 401—4. Moskau, Univ.)

OHLE.

H. Dieterle, *Über Lupeol*. 1. Mitteilung. Die bisherigen Angaben über *Lupeol* differieren stark. Vf. erhielt es aus den Schalen der Lupinensamen durch Extrahieren mit Ae, Verseifen u. Ausschütteln der wss. Seifenlsg. mit Ae. Ausbeute ca.: 0,03%. F. 212—213°. Zus. $C_{31}H_{50}O$. — VZ. des *Lupeolbenzoats* 102,7 bis 103,5. — *Lupeolacetat*, $C_{33}H_{52}O_2$, aus *Lupeol* u. Essigsäureanhydrid. F. 212 bis 213°, $[\alpha]_D^{20} = +43,33$, ll. in Ae. u. Chlf., l. in CH_3OH , sd. A. u. sd. Eg., wl. in k. CH_3OH u. Eg., unl. in W. Wird die Lsg. in Chlf. mit einigen Tropfen Eg. u. H_2SO_4 versetzt, so tritt an der Berührungszone sofort rotbraune Farbe auf. — *Lupeoldibromid*, $C_{31}H_{50}OBr_2$, aus *Lupeol* u. Br_2 in Chlf., F. 205—206°, äußerst lichtempfindlich, ziemlich ll. in A., Ae., sd. CH_3OH , schwer in k. CH_3OH u. Eg., $[\alpha]_D^{20} = +25$. — Durch Oxydation von *Lupeol* mit HNO_3 in Eg.-Lsg. wurde eine Verb. $C_{31}H_{46}O_2$ erhalten, F. 206—207°, sintert schon bei 200°, $[\alpha]_D^{20} = +75$, VZ. 122,9, Mol.-Gew. 452,0. (Arch. der Pharm. 261. 89—98. Marburg, Univ.) DIETZE.

E. Biochemie.

Mario Garcia Banus, *Über die Einwirkung von Kochsalz auf die Bestandteile des Zellkerns*. Durch Behandeln mit NaCl gelingt es, die dissoziierten Nucleinsäureiweißverb., welche durch HCl in ihre Bestandteile zerlegt werden können, in nicht-dissoziierte überzuführen, bei denen eine solche Zerlegung nicht stattfindet. Das Histon der Vogelbluterythrocyten wird durch NaCl-Behandlung so verändert,

daß es durch H_2SO_4 nicht mehr extrahiert werden kann. Durch mehrtägige Dialyse kann die Säurelöslichkeit des Histons wieder hergestellt werden. Auch an der Thymus läßt sich eine derartige Umwandlung des Histons feststellen. Wenn man statt des Thymusgewebes das aus diesem Gewebe dargestellte Nucleohiston der Salzwrg. unterwirft, so ist die Umwandlung langsamer oder unvollkommener. Das Färbungsvermögen von histonhaltigen Präparaten (Erythrocyten, Fleisch- u. Fischspermien, Thymus) durch ein Gemisch bas. Farbstoffe (Safranin + Gentianaviolett) wird durch die NaCl-Behandlung beeinflußt in dem Sinne, daß nach der NaCl-Behandlung die Histone mit verd. HCl nicht extrahiert werden u. eine Rotfärbung erfolgt, wie wenn frische Histonpräparate direkt gefärbt werden. Werden jedoch die frischen Präparate ohne vorherige NaCl-Behandlung mit verd. HCl extrahiert, so färben sie sich infolge der Abwesenheit von Histonen purpurblau. Nichtdissoziierte Kerne aus Leberzellen von Hund u. Meerschweinchen nehmen immer die rote Farbe des Safranins an, ob sie mit HCl vorbehandelt sind oder nicht, ebenso die Spermienköpfe von Hunden u. Katzen. Andere Säugetierspermien (Meerschweinchen, Eber, Maus) lassen sich in dieser Weise nicht färben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 135—40. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

I. Pflanzenchemie.

Hartwig Franzen und Fritz Helwert, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. 25. Mitteilung. *Über die Säuren der Äpfel (Pirus malus).* (24. vgl. Biochem. Ztschr. 135. 384; C. 1923. III. 678.) Bei der Verarbeitung von 110 l Äpfelsaft nach der früher beschriebenen Methode wurde festgestellt, daß die Säuren der Äpfel in der überwiegenden Menge aus *Äpfelsäure* bestehen; daneben findet sich verhältnismäßig viel *Citronensäure*, wenig *Bernstein-* u. *Milchsäure*, ganz geringe Mengen *Oxalsäure* u. Spuren ungesätt. Säuren. Es ergab sich, daß die in dem Äpfelsaft erzeugten Ndd. mit Bleiacetat u. bas. Bleiacetat vorteilhafter mit H_2SO_4 als mit H_2S zerlegt werden, da in ersterem Fall nur 13%, in letzterem 34% der Trockensubstanz durch Adsorption verloren gehen. Hierzu wurden die Ndd. wie auch das Pb-haltige Filtrat mit etwas mehr der aus einer vorgängigen Pb-Best. berechneten Menge H_2SO_4 versetzt, vom ausgeschiedenen $PbSO_4$ abfiltriert u. die H_2SO_4 mit Baryt neutralisiert. Die konz. Lsg. wurde mit A. + 2% HCl verestert, die Ester im Vakuum fraktioniert u. durch die Hydrazide u. ihre Benzylidenderivv. charakterisiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 14—38. Karlsruhe.) GUGGENHEIM.

Hartwig Franzen und Fritz Helwert, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. 26. Mitteilung. *Kritisches über das Vorkommen der Weinsäure in den Pflanzen.* (25. vgl. vorst. Ref.) Die *Weinsäure* ist sicher nachgewiesen in Weinstock, *Vitis vinifera* (Beeren), Tamarinde, *Tamarindus indica* (Früchte), Zuckerrübe, *Beta vulgaris* (unreife Rübe), Zuckerahorn, *Acer saccharinum* (Blutungssaft), Vogelbeere, *Pirus Aucuparia* (Beeren), wahrscheinlich kommt sie vor im Eichenholz (von *Quercus pedunculata*). (Biochem. Ztschr. 136. 291—305. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) OHLE.

Hartwig Franzen und Rudolf Ostertag, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. 27. Mitteilung. *Kritisches über das Vorkommen der Bernsteinsäure in den Pflanzen.* (26. vgl. vorst. Ref.) Die *Bernsteinsäure* ist sicher nachgewiesen in: Wermut, *Artemisia Absinthium* (Kraut), Weinstock, *Vitis vinifera* (unreife Beeren), Tollkirsche, *Atropa Belladonna* (Kraut), Rhabarber, *Rheum officinale* (Blattstiele), Schöllkraut, *Chelidonium majus* (Kraut), Buschwindröschen, *Anemone nemorosa* (vergilbte Blätter), Himbeere, *Rubus Idaeus* (Blätter), Vogelkirsche, *Prunus avium* (Früchte), *Echeveria secunda glauca* (Blätter), Eberesche, *Pirus Aucuparia* (Beeren). Sie ist wahrscheinlich nachgewiesen in *Lactuca virosa* (Blätter), *Lactuca sativa*

(Blätter) u. *Musa Basjoo* (Pseudostamm). (Biochem. Ztschr. 136. 327—35. Karlsruhe.)

OHLE.

J. Maisit, *Über das ätherische Öl der Rottanne* (*Abies excelsa* Lk.). Das Harzterpentinöl der Rottanne aus der Umgebung von Wenden (Lettland) besteht hauptsächlich aus β -Pinen, *l*-Limonen u. Dipenten, sowie wenig α -Pinen, das bei den Pinusterpentinölen der Hauptbestandteil ist. Außerdem enthält es kleine Mengen Aceton, das übrigens auch in den ersten Anteilen des Destillates anderer Coniferenharze nachweisbar ist. (Arch. der Pharm. 261. 99—102. Riga.) DIETZE.

A. Goris, *Über die chemische Zusammensetzung von Monotropa Hypopitys* L. Vf. bestätigt u. erweitert die Verss. von BRIDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1742; C. 1923. III. 314.) Wird *Monotropa* mit sd. A. ausgezogen, so bleibt nach Verjagen des A. eine an Phenolsubstanzen reiche Fl., die nach längerem Ausziehen mit Ä. oder Essigester nach Verdampfen des Lösungsm. ein Krystallgemenge ergibt, aus dem *Gallussäure* neben einer anderen phenol. Substanz, die sich mit FeCl_3 grün färbt, isoliert werden konnte. Aus der von den Phenolen befreiten wss. Lsg. wurde ein Glucosid vom F. 131° erhalten neben *Monotropein*, kleine farblose Prismen, geruchlos, von saurem Geschmack, zersetzen NaHCO_3 . Bräunung bei 160° , F. 174 — 175° (bloc maquette), $[\alpha]_D - 128^\circ 32$ ($A = 2^\circ 34'$; $V = 20$; $P = 0,2$ g; $l = 2$). Die Spaltung von reinem *Monotropein* ist schon nach 12 Std. merklich u. nach einigen Tagen vollendet. Läßt man aber Emulsin auf die von Phenolen befreite Auszugsl. von *Monotropa* wirken, so ist diese schnelle Zers. nicht wahrzunehmen, was annehmen ließe, das *Monotropein* sei schon ein Prod. einer fermentativen Aufspaltung. — Zum Studium der Ursache des Geruchs von *Monotropa* beim Zerbrennen dest. Vf. 25 kg *Monotropa* u. erhielt aus dem wss. Destillat etwa 30 g Fl., die in 5 Teile zwischen 190 u. 280° fraktioniert wurde. Die ersten 3 Fraktionen zeigen ausgesprochenen Geruch nach *Salicylsäuremethylester* (vgl. BOUQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. [6] 3. 577 [1896]), aus der vierten wurde eine Substanz F. 39° isoliert. Bei der Verseifung der einzelnen Fraktionen wurde Salicylsäure u. Methylalkohol erhalten. Außer diesem flüchtigen Alkohol fand sich hauptsächlich in den sd. Anteilen ein fester krystallisierter Alkohol von sehr angenehmem Geruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1826—28.) BEEBLE.

Burckhardt Helferich, Paul Elias Speidel und Walter Toeldte, *Über Emulsin*. 2. Mitteilg. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 159; C. 1922. I. 468.) Die Wiederholung der früher studierten Salicin-spaltung durch Emulsin mit einer verbesserten Methode ergab ein merkliches Abweichen der Fermenthydrolyse von einer monomolekularen Rk., wahrscheinlich bedingt durch die Anwesenheit von Begleitstoffen. Außer Pflaumenkernen eigneten sich nur süße Mandeln für die Darst. des Fermentes. Kerne von Süßkirschen, bitteren Mandeln und Aprikosen erwiesen sich als ungünstig. Pepsin bedingte eine merkliche Verschlechterung der Salicinase. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei der schädigenden Wrkg. eher um einen Abbau der stabilisierenden Begleiter als um einen Abbau des Fermentes selbst handelt. Die Salicinase passiert weitporige Ultrafilter des Haën u. wird auf den engporigen Ultrafiltern zurückgehalten. Die Aktivität der so isolierten Präparate war nicht gesteigert, durch CH_3OH wird die Wirksamkeit abgeschwächt, jedoch nicht durch A. u. Propylalkohol. Eine vollständige Inaktivierung erfolgte durch Diazomethan in äth. Lsg. Methoxylbestst. ergaben einen annähernden Parallelismus zwischen CH_3O -Gehalt u. Inaktivierung. Offenbar scheinen durch die Methylierung Gruppen verändert zu werden, welche für die Aktivität des Fermentes wesentlich sind. Eine Reaktivierung des inaktivierten Fermentes war nicht möglich. Ähnliche Resultate wurden mit Diazoäthan erhalten. Auch andere Fermente — z. B. α -Glucosidase — werden durch Diazomethan inaktiviert. Auch Acetylierung — herbeigeführt durch Einw. der CH_3COCl -Verb. des Pyridins auf

das in Chlf. suspendierte Emulsin — bewirkte eine mit dem Grade der Acetylierung fortschreitende Inaktivierung. — Zur Best. des Salicinase-Gehaltes der Emulsinpräparate wurde die früher (l. c.) verwendete Methode etwas abgeändert. Man löst 2,5000 g Salicin in einem Meßkölbchen in etwa 60 ccm W., versetzt nach dem Abkühlen mit 12,5 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na-Acetat + 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. CH_3COOH u. verd. bei 0° auf 100 ccm. Zur Best. befeuchtet man 10 mg Emulsion mit 1 ccm Wasser, versetzt nach 10 Min. mit 4 ccm obiger Salicinlg. u. verfährt wie in der 1. Mitteilg. — Zur Darst. aus süßen Mandeln wurden 2,9 kg zerkleinert, mit dem doppelten Gewicht Toluolwasser angerührt, filtriert u. mit 10 Teilen A. gefällt. Ausbeute 160 g von der Wirksamkeit $k \cdot 10^5 = 51,7$. Durch weiteres Umfällen der 10%ig. wss. Lsg. mit A. kann das Präparat noch erheblich verbessert werden. Beim wirksamsten Präparat war $k \cdot 10^5 = 476$. Zur Darst. aus Pflaumenkernen wurde das zerkleinerte Material mit 2 Teilen Toluolwasser angerührt, nach 4 Tagen abzentrifugiert u. die trübe Lsg. mit der zur Ausfällung des aktivsten Präparates optimalen A.-Menge (meist $\frac{1}{2}$ Vol.) versetzt. Durch nochmaliges Umfällen wurde das Präparat weiter gereinigt. Beim besten Präparat war $k \cdot 10^5 = 812$. Die hochwirksamen Präparate zeigten oft sehr geringe Biuretrk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 99—108.) GUGG.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Naosaburo Kato, *Untersuchungen über die Wirkung der Soja-Urease. II. Einfluß des Glykokolls auf die Wirkung der Soja-Urease.* (Journ. Pharm. Soc. Jap. 1923. No. 494. 228—247. Deutsches Ref. S. 22. — C. 1923. III. 788.) OHLE.

B. Dujarric de la Rivière, *Über die Giftigkeit von Amanita citrina.* Die Hüte der frischen Pilze werden in sterilem Mörser mit Sand fein zerrieben unter Zusatz der doppelten Menge 66%ig. wss. Glycerinlg., nach 5—6 Stdn. Fruchtpresse, Kolieren, Chamberlandkerze L_1 , dann L_2 unter 30—40 mm. Diese zähe, dunkelbraune, sterile Toxinlg. mit dem Geruche der frischen Pflanze behält ihre Toxizität lange. Sie erzeugt, intraperitoneal geimpft, bei Kaninchen deutliche Vergiftungserscheinungen, die nicht näher beschrieben werden. Bakterien zerstören die giftige Substanz. (C. r. soc. de biologie 89. 132—33.) WOLFF.

E. Pozerski und Max Lévy, *Über die Exkretion von phosphorhaltigen Produkten durch Mikroben. Die Änderungen dieser Erscheinung unter dem Einfluß von Formol.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1157; C. 1923. III. 457.) Daß die Exkretion von Phosphorverb. durch Shigabacillen u. Proteus vulgaris an den lebenden Zustand dieser Mikroben gebunden ist, wird weiterhin dadurch bewiesen, daß auch bei den durch Formol getöteten Keimen diese Ausscheidung unterbleibt. (C. r. soc. de biologie 88. 18—19. Inst. PASTEUR.) OHLE.

A. Liot, *Die Kultur des Bacillus Pyocyaneus auf chemisch definierten Nährböden.* (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 193—201. — C. 1923. III. 631.) OHLE.

G. Zotta, *Anwendung der Gehirnschubstanz als Nährboden für Leptomonas pyrrocoris.* — *Züchtung von Leptomonas pyrrocoris in sterilisierten Organnährböden.* Zur Züchtung der genannten Flagellaten ist Gehirn (vom Kalb), fein zerrieben oder in Stücken in physiol. NaCl-Lsg. sterilisiert, sehr geeignet. — An Stelle von Gehirn können auch andere tier. Organe, Milz, Leber, Niere, dienen. (C. r. soc. de biologie 88. 281—83. 283—85. 1922. Bukarest, Lab. de med. exp.) SP.

O. Fernández und T. Garmendia, *Die Endosche Reaktion.* — *Beitrag zum Studium der Biologie des Bact. coli.* Der Endosche Nährboden (Agar-Bouillon mit Milchzucker, Fuchsin u. Na_2SO_3), wird durch Bact. coli rot gefärbt, durch Bact. typh. nicht; man hat die Ursache in der B. von *Acetaldehyd* gesehen, doch finden die Verf. in den Kulturen nicht genügend davon, um die Färbung hervorzurufen; da die Färbung außerdem rot, nicht violett ist, glauben sie eher, daß die bei der Gärung entstehenden niederen Fettsäuren die Färbung verursachen. Die Menge

Acetaldehyd wird bestimmt, welche bei Variation der Zus. des Nährbodens gebildet wird: Bei Vermehrung des Na_2SO_4 oder des Milchzuckers steigt die Aldehydmenge nicht, Ersatz des Milchzuckers durch Mannit erhöht die Aldehydausbeute; Na_2HPO_4 kann Na_2SO_4 nicht ersetzen, da man mit Mannit + Na_2HPO_4 kaum Aldehyd erhält. Alanin- u. Asparaginzusatz zu Agarbouillon + Milchzucker führt nicht zur B. von CH_3CHO , wohl aber, wenn man Bact. coli in Peptonlsg. mit Aminosäuren (Glykoll, Alanin), Milchzucker u. Na_2SO_4 wachsen läßt; hierbei erreicht die B. von Aldehyd ihr Maximum. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 313—19. 1921.) W.A.Ro.

James M. Sherman und **George E. Holm**, *Salzwirkungen im bakteriellen Wachstum*. II. *Das Wachstum von Bact. coli in Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. HOLM und SHERMAN, Journ. of bacteriol. 6. 511; C. 1922. III. 170.) Die Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit durch verschiedene Na-Salze ist beim pH -Optimum (7,8) nur gering, an den Grenzen sehr deutlich. So wird die Grenze der Wachstumsbreite durch NaCl erweitert, durch Na-Citrat verengt. (Journ. of bacteriol. 7. 465—70. 1922. Washington, U. S. Dep. of agric.; Ber. ges. Physiol. 18. 278—79. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

J. M. Sherman, **G. E. Holm** und **W. R. Albus**, *Salzwirkungen im bakteriellen Wachstum*. III. *Salzwirkungen in bezug auf die Hemmungsperiode und die Wachstumsgeschwindigkeit*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. der Salze zeigt sich bei Bact. coli, am besten bei saurer Rk. ($\text{pH}=5,4$), in Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit in der Periode stärkster Vermehrung u. Abkürzung der anfänglichen Latenzperiode. (Journ. of bacteriol. 7. 583—88. 1922. Washington, U. S. Dep. of agric.; Ber. ges. Physiol. 18. 279. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

George E. Rockwell, *Der Einfluß von Kohlenstoffdioxyd auf das Bakterienwachstum*. Bei den meisten untersuchten Aerobiern u. Anaerobiern zeigte sich Ggw. von CO_2 für das Wachstum erforderlich. Infolgedessen wirkt auch zu starker Alkaligehalt in mit Pyrogallol u. Alkali angesetzten Anaerobenkulturen schädlich. Je mehr CO_2 die Bakterien brauchen, um so empfindlicher werden sie gegen O_2 . (Journ. of infect. dis. 32. 98—104. Cincinnati, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 279. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

C. Shearer, *Untersuchungen über die Wirkung von Elektrolyten auf Bakterien*. II. Teil. *Der Einfluß dreiwertiger positiver Salze auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Bakterien in einem elektrischen Feld und ihre Wirkung auf Wachstum und Virulenz pathogener Organismen*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 19. 263; C. 1919. III. 576.) Es hat sich weiterhin ergeben, daß durch dreiwertige positive Ionen, wie La, Ce, die negative elektr. Ladung der Bakterien beseitigt u. durch positive ersetzt werden kann. Die Angaben von GIRARD u. AUDUBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 351; C. 1919. III. 165) bzgl. der Wrkgg. auf Wachstum u. Virulenz werden bestätigt. (Journ. of hyg. 21. 77—86. 1922. Cambridge [U. S. A.], Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 278. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

Paul Brutsaert, *Das Phänomen von Theobald und Dorothea Smith*. Die Feststellungen der Genannten (Journ. Gen. Physiol. 3. 21; C. 1921. I. 331) werden im allgemeinen bestätigt. Doch ist die Hinderung der B. von Gas seitens des B. coli durch Paratyphus B- u. Enteritidisbakterien keine dauernde, vielmehr tritt die B. nach 2—3 Tagen wieder auf, auch wechselt die Hemmwrkg. selbst bei dem gleichen Stamme von Vers. zu Vers.; andererseits fanden sich auch Hemmungen durch Stämme, die zweifellos zur Gruppe der Schweinepest gerechnet werden müssen. Mit in peptonhaltiger Milchzuckerlsg. gezüchteten Bakterien tritt überhaupt keine Hemmung ein. Die hemmende Substanz muß sehr wenig widerstandsfähig sein, da schon Erhitzen auf ca. 60° die Hemmwrkg. der Paratyphuskulturen beseitigt. (C. r. soc. de biologie 88. 306—8. Louvain.) SPIEGEL.

K. Hajós, *Untersuchungen über die Natur der bakteriolytischen Substanz*. (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 931; C. 1923. III. 500.) Die günstige Wrkg. der Filtration (durch de Haensche Membranen) von Faeces- u. Duodenalextrakten auf die lyt. Wirksamkeit beruht vielleicht auf der Zurückhaltung eiweißartiger Antilysine oder Hemmungskörper, die in den ursprünglichen Extrakten vorhanden sind. In den wirksamen Filtraten waren keine mit Sulfosalicylsäure fällbaren Eiweißkörper mehr vorhanden. Die Lysine müssen also geringere Teilchengröße haben als Albumin- u. Globulinmoleküle, was gegen ihre Auffassung als Lebewesen spricht. Die lyt. Substanz dürfte eher ein fermentativ wirkendes Agens sein, das aus den Bakterien durch gewisse äußere Einflüsse entsteht. Es kann angenommen werden, daß zu ihrer B. nicht nur Bakterien, diese vielleicht überhaupt nicht, notwendig sind. Gewisse Prodd. der Zellen oder Gewebe dürften dabei eine große Rolle spielen. Die lyt. Substanz ist sehr thermoresistent. Die meisten Extrakte verlieren zwar die Wrkg. bei $1\frac{1}{2}$ —2 Min. langem Kochen, einige aber selbst bei 2—3 Min. langem nicht. Das Optimum von p_H für die lyt. Kraft entspricht demjenigen der betreffenden Bakterien. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 37. 147—51. Budapest.)

SPIEGEL.

A. Werthemann, *Das Verhalten der übertragbaren Lysine („Bakteriophagen“)* in der Zirkulation von Kalt- und Warmblütern. Wenn Warmblütern (Kaninchen, Meerschweinchen) oder Fröschen bakterienfreie übertragbare Lysine intravenös injiziert wurden, so erfolgte ihr Verschwinden aus der Blutbahn nicht in der für Ultramikroben (Hühnerpestvirus) charakterist. schnellen Art, sondern nach den für kolloidal gel. Eiweißkörper ermittelten Gesetzen. Sie finden sich bei den Warmblütern bis zum 5. Tage, bei Fröschen noch länger. — Intravenöse Injektion lebender lösbarer Bakterien führt zu einer Vermehrung der Lysine im Blute nur dann, wenn die Bakterien sich darin vermehren, was gegen B. der Lysine aus zerfallenden Bakterien u. für die enge Verknüpfung ihrer B. mit Wachstum u. Vermehrung der Bakterien spricht. — Die Best. der Lysine erfolgte nach dem Titrationsverf. von APPELMANS. Die Titerangabe läßt sich durch Einführung des Lysinexponenten (e_L), entsprechend p_H an Stelle der $[H]$ log der eigentlichen Titerzahl, vereinfachen. (Arch. f. Hyg. 91. 255—66. 1922. Basel, Univ.) SPIEGEL.

R. Doerr und E. Zdansky, *Studien zum Bakteriophagenproblem*. V. Mitteilung *Quantitativer und qualitativer Nachweis der Lysine. Ihr Dispersitätsgrad und die Aufteilbarkeit ihrer Lösungen*. (Vgl. DOERR u. BERGER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 422; C. 1923. I. 1600. Vgl. auch vorst. Ref.) Es wird mit Rücksicht auf gewisse neuerliche Erörterungen nochmals eingehend begründet, weshalb die Verdünnungsmethode von APPELMANS u. WERTHEMANN zur Best. der relativen Konz. der übertragbaren Lysine geeigneter erscheint als das Plattenverf. Bei jener kommt auch die Wirkungsstärke der Lysinproben zum Ausdruck. Der qual. Nachw. gelingt in Bouillon oft, wenn die Platte keine keimfreien Flecke erkennen läßt; es wird empfohlen, hier beide Methoden heranzuziehen. — Durchgang von Lysinen durch Diffusionshülsen oder Collodiummembranen konnte unter bestimmten Bedingungen nicht nachgewiesen werden, Hartfilter zeigten verschiedenes Verh.; Aktivierung der Lysine durch Filtration oder Diffusion ließ sich nicht erkennen; Vermehrung jener auf Kosten dialysierbarer Bakterienprodd. findet nicht statt. — Die sehr auffällige Übereinstimmung der Aufteilbarkeit von konz., hochakt. Lysin mit derjenigen einer voll entwickelten Colibouillonkultur (MEULI) wird erörtert; es kann vorläufig nicht entschieden werden, ob die Lysine nur durch ihre Konz. oder (im Anfang der Bakteriophagenrk.) unter Umständen durch Ggw. eines einzigen Massenteilchens wirken. — Der „Pipettenfehler“ bei fortschreitender Verdünnung des Ausgangsmaterials mittels derselben Pipette ist bei Lysinen besonders groß

zufolge des großen Ausschlages, den hier die zurückgebliebenen Benetzungsschichten geben können. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 79—101. Basel, Univ.) Sp.

Tai Watanabe, *Serologische Untersuchungen an Shigabakteriophagen*. (Vgl. Arch. f. Hyg. 92, 1; C. 1923. III. 162.) Mit Teil-(Elementar-)bakteriophagen lassen sich streng spezif. Sera gewinnen, mit Mischbakteriophagen zwar auch Sera von antibakteriophager Wrkg., deren Analyse aber unmöglich ist. Quant. erscheint die Wrkg. der antibakteriophagen Seren im Vergleiche zu derjenigen anderer Antiseren gering. Zusatz von Komplement führt keine Änderung herbei, meist auch nicht die Behandlung mit lebenden zugehörigen Bacillen. Auf solche wirkten die Sera stets in geringem Grade agglutinierend. — Die Behandlung von Tieren mit Bakterien führte meist nicht zur B. von antibakteriophagem Serum, außer mit bakteriophagen Bacillen, die selbst in Fleischbrühe Bakteriophagen bilden. — Bei Immunisierung von Kaninchen mit Shigabakteriophagen treten sehr große Verluste durch typ. Toxinwrkg. ein; durch die bakteriophage Zerstörung der Bacillen wird also ihr Gift mindestens nicht vollständig beseitigt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 37. 106—47. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

J. Wagemans, *Die Neutralisierung der Bakteriophagen*. Zu den bisher bekannten Differenzen, die sich bei Bakteriophagen zeigen können, kommen sehr deutliche bzgl. der Neutralisierung. Manche erzeugen Sera von starker, andere solche von kaum merklicher Neutralisationskraft gegenüber dem Antigen. Bakteriophagen, die an andere Mikroben angepaßt sind, bleiben im allgemeinen, aber nicht ausnahmslos, durch das ursprüngliche Antibakteriophagenserum völlig neutralisierbar. (C. r. soc. de biologie 88. 304—5. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

J. Tchang Kou-Ngen und **J. Wagemans**, *Widerstandsfähigkeit der Bakteriophagen gegen Hitze*. Die besondere Widerstandsfähigkeit gewisser Bakteriophagenstämme (vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1253; C. 1923. I. 1132) bleibt bei der weiteren Züchtung nicht notwendig erhalten, wie bei einem Selektionsverf. zu erwarten wäre. Bei Stämmen, die so weit erhitzt waren, daß sie nach der üblichen Methode keine Wirksamkeit mehr zeigten, konnte Wiedergewinnung der Wirksamkeit durch mehrfache Überimpfungen u. Filtrationen nicht festgestellt werden. (C. r. soc. de biologie 88. 303—4. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

G. B. Zanda, *Wirkung einiger Metalle auf die Aktivität der Bierhefe in Eiereiweißlösung*. Nach 4-std. Schütteln der pulverisierten Metalle mit der Eiereiweißlg. u. Auszentrifugieren zeigten sich Pb, Zn u. Fe gärungsfördernd, Cu u. Sb erheblich hemmend. (Arch. ital. de biol. 71. 133—42. 1922. Genua, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 306. Ref. BAUCH.) SPIEGEL.

Carl Neuberger und **Elsa Reinfurth**, *Phytochemische Reduktionen*. XVII. Mitteilung. *Partielle Reduktion von Dinitrokörpern*. (XVI. vgl. NEUBERG u. KERR, Biochem. Ztschr. 92. 111; C. 1919. I. 431.) Über die Zwischenstufen bei der Red. von Nitrobenzol zu Anilin mit gärender Hefe hatten NEUBERG u. WELDE in der V. Mitteilung berichtet (Biochem. Ztschr. 67. 18; C. 1915. I. 618). Bei der Red. von Polynitroverb. konnte die nach längerer Berührung mit Organmaterialien entstandene, von LIPSCHITZ (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 463; C. 1923. I. 555) als *m-Nitranilin* angesehene Verb. jetzt von den Vff., allerdings bei Arbeiten mit gärenden Zuckerlsgg., als solche identifiziert werden. Die bisherigen Erfahrungen berechtigen zu der Vermutung, daß die genannten wie alle durch Hefe desoxydierbaren Substanzen deutlich *katalyt.* Fähigkeiten hinsichtlich des Ablaufs der alkoh. Zuckerspaltung enthalten, also als *Gärungsaktivator* zu fungieren imstande sind, während umgekehrt Gärungsbeschleuniger, die eine desoxydierbare Gruppe enthalten, im Verlauf des Gärungsvorganges *hydriert* werden können.

m-Nitranilin wird aus *m-Dinitrobenzol* außerordentlich schnell gebildet; am Ende des Gäraktes ist auch noch unverändertes *m-Dinitrobenzol* reichlich vorhanden.

Als Nebenprod. wurde *m*-Dinitroazoxybenzol gefunden, das wahrscheinlich als eine Rk. von zunächst aus Nitrosobenzol durch Red. entstandenem Hydroxylaminderiv. mit dem nachgebildeten Nitrosobenzol entstanden ist. Beweise für die phytochem. Red. auch der zweiten Nitrogruppe des *m*-Dinitrobenzols liegen bisher nicht vor, jedoch wurde, wie auch von LIPSCHITZ, ein methämoglobinbildender Stoff gefunden, der als *m*-Nitrophenylhydroxylamin aufgefaßt wird. Die Gärungen werden beschrieben, einige Versuchsdaten zusammengestellt. (Biochem. Ztschr. 138. 561—68. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) WOLFF.

A. Boquet und L. Nègre, *Über die biologischen Eigenschaften der Lipide des Tuberkelbacillus*. (Vgl. CALMETTE, NÈGRE u. BOQUET, Ann. Inst. Pasteur 38. 625; C. 1923. I. 141.) Die in Aceton unl., in CH_3OH l. Phospholipide des Tuberkelbacillus sensibilisieren weder frische noch mit dem gleichen Extrakt, lebenden oder toten Bacillen vorbehandelte Kaninchen u. Meerschweinchen. Bei tuberkulösen Tieren bewirken sie eine starke B. von Antikörpern, erkennbar an der Komplementablenkung. Diese antigenen Eigenschaften sind also bedeutend eingeschränkter als bei Proteinen. Sollten diese Lipide mit Proteinen verunreinigt sein, so weisen die Extrakte jedenfalls nicht deren Eigenschaften auf. (C. r. soc. de biologie 89. 138—40. Inst. PASTEUR.) WOLFF.

M. Heidelberger und O. T. Avery, *Die lösliche spezifische Substanz des Pneumococcus*. Die Fleischbrühe der Kultur wird konz., mit A. gefällt, wieder gel. u. gefällt, die mit Essigsäure angesäuerte Lsg. fraktioniert mit A. oder Aceton gefällt, schließlich wiederholt mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt, dialysiert. Die so erhaltene l. spezif. Substanz ist eine fast farblose, farnisartige Masse, die bei 100° im Vakuum getrocknet wird. Bei der beschriebenen Methode werden alle Substanzen, die mit Phosphorwolframsäure gefällt werden können oder die Biuretrk. geben, entfernt. Die Substanz besteht hauptsächlich aus einem Kohlenhydrat, das wahrscheinlich ein aus Glucosemolekülen aufgebautes Polysaccharid ist. Es ist unentschieden, ob das Kohlenhydrat oder eine mit ihm zugleich enthaltene Substanz das spezif. l. Prod. der Pneumokokken ist. (Journ. Exp. Med. 38. 73—79. ROCKEFELLER-Inst.) WF.

O. T. Avery und M. Heidelberger, *Immunologische Beziehungen der Zellkonstituenten des Pneumococcus*. (Vgl. vorst. Ref.) Das mit Essigsäure gefällte Protein der vorher beschriebenen Lsg. gibt die für Nucleoproteide u. Mucoide charakterist. Rkk. Es ist nicht typenspezif., aber speziesspezif. (Journ. Exp. Med. 38. 81—85. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

Carl Näslund und K. G. Dernby, *Untersuchungen über einige physiologische Eigenschaften der Strahlenpilze*. (Vgl. DERNBY, Biochem. Ztschr. 126. 105; C. 1922. I. 697.) Die Strahlenpilze besitzen sowohl extra- wie intracelluläre proteolyt. Enzyme; die am meisten hervortretenden besitzen trypt. Charakter, d. h. es sind sekundäre Proteasen. (Biochem. Ztschr. 138. 497—504. Stockholm, Bakt. Lab. des Staates.) WOLFF.

3. Tierchemie.

Arthur D. Dunn und Warren Thompson, *Der Kohlendioxyd- und Sauerstoffgehalt des Magengases bei gesunden Menschen*. Aus Verss., bei denen Zimmerluft in den Magen im nüchternen Zustande sowohl als nach Nahrungsaufnahme eingeführt u. nach verschiedener Verweildauer untersucht wurde, geht hervor, daß innerhalb 1 Stde. Ausgleich mit dem CO_2 des Blutes stattfindet, viel später, wenn überhaupt, mit dem O_2 . Das bei gesunden Menschen im Magen gefundene CO_2 kann sowohl durch Diffusion als durch Sekretion entstehen, abnorm erscheinen in patholog. Fällen erst über 9%. (Arch. of internal med. 31. 1—8; Ber. ges. Physiol. 18. 355. Ref. YLPPÖ.) SPIEGEL.

G. Davis Buckner und A. M. Peter, *Der Mineralgehalt der normalen weißen Ratte während des Wachstums*. Im prozentualen Mineralgehalt zeigten die Tiere individuelle Schwankungen. (Journ. Biol. Chem. 54. 5—9. Lexington.) LEWIN.

H. J. Taverne, *Beitrag zum Zn- und Cu-Gehalt normalen und carcinomatösen Gewebes*. Unters. eines Mammacarcinoms ergab pro kg weichen Gewebes 0,94 mg Cu und 3,74 mg Zn, pro kg der krebsigen Knoten 0,54 mg Cu und 3,65 mg Zn. Im eigentlichen Krebsgewebe war also der Cu-Gehalt fast um die Hälfte geringer als im n. Gewebe, ein Befund, der im Gegensatz zu den sonstigen Ergebnissen steht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. I. 2810—12. Leiden.) LEWIN.

E. Salkowski, *Notiz über den Phosphorgehalt des pathologischen Melanins*. Aus wechselnden Befunden an Pigmenten aus melanot. Leber u. aus sog. braunem Herzen schloß Vf., daß an B. des Pigments die Zellkerne bald mehr, bald weniger beteiligt seien. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Physiol. 240. 353—54. 1922. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 168. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

I. A. Smorodinzew, *Zur Frage über die Extraktivstoffe der Muskeln*. XIX. (XVIII. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1275; C. 1916. II. 21.) Die Skelettmuskeln des Menschen enthalten 0,45% Extraktiv-N, 0,036% Purinderiv., 0,164% Carnosin, 0,041% Methylguanidin, 0,031% Carnitin sowie auch Kreatinin. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 263—66. 1917. Moskau.) BIKERMAN.

H. M. Woodcock, *Sind die aktiven Prinzipien von filtrierbaren und „ultramikroskopischen“ Viren lebende Organismen oder Enzyme?* Die von GORDON bei filtriertem Influenzavirus gefundenen u. als lebende Organismen angesprochenen feinsten Körnchen dürften wie viele andere nach GIEMSA färbbare Gebilde als chromatinfreie Reste der Zellkernauflösung zu betrachten sein. Trotzdem können sie mit dem Virus zusammenhängen, möglicherweise (wie das bakterioophage Virus) Träger eines enzymat. Prinzips sein u. auch die Möglichkeit der Vermehrung haben. (Journ. of the roy. army med. corps 39. 243—60. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 284. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

H. C. Sherman, *Eine Untersuchung der chemischen Natur zweier typischen Enzyme: Pankreas- und Malzamyase*. Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse des Vf. u. seiner Mitarbeiter über diesen Gegenstand. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 81—86. Columbia Univ.) OHLE.

Kemal Djenab, *Studie über das Secretin*. Secretin findet sich in großer Menge in den tieferen Schleimbautschichten von Duodenum u. Jejunum, längeres Fasten hindert die B. nicht. Leber hemmt die Wrkg. von in die Mesenterialvenen eingespritztem, nicht von auf anderen Wegen zugeführtem Secretin. Ähnlich wirken periphere Gewebe. Bei einseitiger Ernährung war das Secretin des Fethundes am stärksten, das des Kohlenhydrathundes am wenigsten wirksam, das des Fleischnhundes dazwischen. Durch starke Erzeugung von Secretin, das seinerseits vom Blute aus vermehrte Gallensecretion hervorruft, will Vf. die günstige Wrkg. von Olivenöl bei Gallensteinen erklären. (Ann. de méd. 12. 475—79. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 220—21. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

Andreas Rados, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Kammerwassers des Menschen und der Tiere*. Aus seinen Unterss. an (Augen-) Kammerwasser von Mensch, Kaninchen, Pferd, Rind, Hund zieht Vf. folgende Schlüsse: Das physiol. Kammerw. ist eine der molekulardispersen sehr nahe stehende Lsg., in dem patholog. können alle Übergänge von hochdisperser bis zu grobdisperser Phase, entsprechend der Störung in der Zelldurchlässigkeit, vorhanden sein. Bei Tieren entsteht als Effekt der einfachen Entleerung der Vorderkammer ein kolloides Kammerw.; beim Menschen hat Punktion nie die gleiche Wrkg., es ist danach in ihm weder refraktometr. noch durch 90% ig. A. Übertritt der Eiweißteilchen nachweisbar; entzündliche Prozesse des vorderen Abschnittes

verursachen dagegen schon im primären Punktat des Menschauges ähnliche Veränderungen wie die Punktation bei Tieren. Bei diesen bewirkt partielle Entleerung der Vorderkammer eine der entnommenen Menge entsprechende Eiweißvermehrung. Im kolloiden Kammerw. sind Salze u. Aminosäuren nicht vermehrt, kann aber Xanthochromie u. unter Umständen Bilirubin auftreten. Weitere Ergebnisse sind mehr zell- u. gewebsphysiol. Natur. (v. GRAEFES Arch. f. Ophth. 109. 342—86. 1922. Zürich, Univ.-Augenklin.; Ber. ges. Physiol. 18. 260—62. Ref. JESS.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Leon Asher, nach gemeinschaftlichen Versuchen mit J. Abelin, M. Erb und N. Scheinfinkel, *Studien über antagonistische Nerven*. Nr. 22. *Prüfung der angeblichen humoralen Übertragbarkeit der Herznervenwirkung*. Eingehende Nachprüfung der vom Vf. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 84; C. 1922. I. 660) kurz mitgeteilten Verss. von PANOWA sowie derjenigen von O. LOEWI (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 201; C. 1922. I. 711) ergaben, daß von Abgabe eines Vagus-hormons an die Herzfl. seitens des gereizten Vagus entgegen der früheren Auffassung nicht zu denken ist, daß aber eine Abgabe von K in die Fl. entsprechend einer Angabe von HOWELL (vgl. HEMMETER, Biochem. Ztschr. 63. 118; C. 1914. II. 251) dabei erfolgt. (Ztschr. f. Biologie 78. 297—314. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Norgaard und H. C. Gram, *Über das Verhältnis zwischen Hämoglobin, Zahl und Volumen der Blutkörperchen bei Gesunden*. Bei Männern (Frauen) fanden Vf. folgende Mittelwerte: Hämoglobin 108,84 (94,45)%, Erythrocytenzahl 5,454 (5,654), colorimetr. Index 0,998 (1,014), volumetr. Index 1,004 (0,996). (C. r. soc. de biologie 88. 107—8. Kopenhagen, Klin. v. Prof. FABER.) WOLFF.

Marion G. Howe und Maurice H. Givens, *Chemische Untersuchungen über das Blut von Mutter und Fötus*. *Nichtweiß-N* ist im mütterlichen u. Fötalblut nicht immer gleich, bald hier, bald dort höher, *Harnstoff* in ca. $\frac{1}{2}$ der Fälle bei der Mutter höher, sonst gleich. *Harnsäure*, schon bei der Mutter bei der Geburt ziemlich hoch, ist beim Fötus meist noch höher (Insuffizienz der fötalen Niere). Durchtritt von Nährstoffen u. Abbauprod. durch die Placenta erfolgt wahrscheinlich durch Diffusion. (Americ. Journ. of dis. of childr. 25. 63—75; Ber. ges. Physiol. 18. 359. Ref. ABON.) SPIEGEL.

H. Straub und Klothilde Meier, *Blutgasanalysen*. XII. *Wirkungen des konstanten und faradischen Stromes auf heterogene Systeme*. (XI. vgl. Biochem. Ztschr. 134. 606; C. 1923. I. 868.) Den Befunden von MICHAELIS u. AIRILA (Biochem. Ztschr. 118. 144; C. 1922. I. 198) bei Kataphoreseverss. entspricht der Verlauf der Kohlensäurebindungskurve nach Leiten von konstantem oder farad. Strom durch Suspensionen von Blutkörperchen in NaCl-Lsg. oder durch hämolysiertes Blut. Diese Kurve ist dann grundsätzlich gegenüber der vorher festzustellenden geändert, verläuft stetig u. stark gepuffert, als ob beträchtliche Mengen anorgan. Puffers in der Lsg. enthalten wären. Wenn dieser Kurvenverlauf sich soweit mit der Theorie von MICHAELIS, daß Hämoglobin durch seine Ampholytnatur Pufferwrkg. entfalte, in Einklang bringen läßt, so kann das nicht der Fall sein für die gänzlich andere Kurve vor Einw. des elektr. Stromes, welche vielmehr beweist, daß das Massenwirkungsgesetz auf heterogene Lsgg. nicht allgemein anwendbar ist. Die nach der Vorbehandlung mit elektr. Strom erhaltenen Bindungskurven stimmen auch mit solchen von Blutkörperchensuspensionen in Rohrzuckerlsg. überein; es tritt also eine stetige Bindungskurve mit stark gepuffertem Verlauf ein, sobald die Ladung der Phasengrenze beseitigt wird. Die nachgewiesene Einw. des Stromes auf deren Eigenschaften macht Kataphorese u. Leitfähigkeitsmessung zu Unterss. an heterogenen Systemen ungeeignet. (Biochem. Ztschr. 135. 224—39. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

A. Damboviceanu, *Untersuchungen über einige physikochemische Konstanten im Blut von Helix pomatia*. Das durch Hämocyanin bläuliche Blut entfärbt sich an der Luft und bläut sich schnell wieder durch Schütteln. Es koaguliert nicht spontan. Refraktometr. Index = 1,33858. Gesamalbumingehalt, daraus berechnet = 1,52%. $\Delta = 0,315$. Ziemlich stark alkal.; $pH = 7,9$. Koaguliert durch Hitze, trübt sich ab 72°, völlig koaguliert bei 75–76°. Auch Säuren koagulieren, Alkohol gibt einen reichlichen Nd., aber keine echte Koagulation. Die Globuline sind ein Gemisch von Euglobulinen u. Pseudoglobulinen. Außer diesen existieren keine echten Albumine. Das Hämocyaninpigment ist zu den Pseudoglobulinen zu rechnen, die elektr. negativ geladen sind. (C. r. soc. de biologie 89. 261–63. Bukarest, Med. Fak.)

WOLFF.

Karen Marie Hansen, *Der Zucker des Ohrläppchen- und des Venenblutes nach Einnahme von Glucose*. Die Elimination des Zuckers aus den peripher. Gefäßen kann mehr oder weniger stattfinden, wenn der Blutzucker in n. Menge vorhanden ist; die Schnelligkeit seiner Ausscheidung steigt mit seiner wachsenden Konz. im arteriellen Blut. Bei einer bestimmten unteren Grenze halten Absorption des Zuckers in den Gefäßen u. seine Ausscheidung in die periph. Gewebe das Gleichgewicht. (C. r. soc. de biologie 89. 202–5. Kopenhagen, Klin. v. Prof. FABER.)

W.F.

Wilhelm Scheffer, *Zur Frage des Fibrinogehalts des Blutes bei Lebererkrankungen. Bemerkung zu der Arbeit von Isaac-Krieger und Hiege*. (Vgl. ISAAC-KRIEGER u. HIEGE, Klin. Wchschr. 2. 1067; C. 1923. III. 569.) (Klin. Wchschr. 2. 1456–57. Charlottenburg, Städt. Krankenh.)

FRANK.

K. Isaac-Krieger und Anna Hiege, *Erwiderung auf Scheffer*. (Vgl. vorst. Ref.) (Klin. Wchschr. 2. 1457. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenh.)

FRANK.

Kurt Hofmeier, *Untersuchungen über die Blutkonzentration. Verteilung der Erythrocyten in den verschiedenen Gefäßgebieten und Wirkung des Adrenalins auf Erythrocytenzahl und Volumen*. Unter n. Bedingungen ist die Erythrocytenzahl in allen größeren Gefäßen die gleiche („richtige Erythrocytenzahl“). Bei Unters. des Blutes der Fingerbeere ist vorher für kräftige Zirkulation zu sorgen. Bei chron. Hypertensionen u. nach 0,001 Adrenalin subcutan gleiche Verhältnisse. Bei großen Eingriffen in die Kreislaufverhältnisse können Unregelmäßigkeiten in dieser Verteilung durch sehr starke Erweiterung oder namentlich Verengerung eines großen Gefäßgebietes auftreten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 191–202. Würzburg, Med. Klin.)

WOLFF.

R. Bieling und S. Isaac, *Experimentelle Untersuchungen über intravitale Hämolyse*. V. Mitteilung. *Begleiterscheinungen der intravitale Hämolyse*. (IV. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 180; C. 1922. III. 685.) Trotz Milzexstirpation u. kombinierter Blockade des Reticuloendothels mit Eisenkörnchen u. Carmin kann eine vermehrte, übernormale B. von Gallenfarbstoff eintreten. Die Milz ist also für die B. des Gallenfarbstoffes überflüssig. — Intravitale Hämagglutination erscheint unwahrscheinlich. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 181–89.)

WOLFF.

Erwin Bauer, *Über eine Gesetzmäßigkeit der Oberflächenspannungsänderung des Blutsersums nach Inaktivierung*. An Menschen- u. Hammelseren, die durch 30 Min. langes Erwärmen auf 56° inaktiviert worden waren, zeigte sich, daß, je größer die Oberflächenspannung eines Blutsersums ist, um so größer auch die Abnahme durch die Inaktivierung ausfällt; diese Abhängigkeit der Änderung von dem ursprünglichen Wert ist eine lineare. Nach den anschließenden Überlegungen ist es möglich, daß die Komplementwrkg. nicht einem thermolabilen Stoffe, sondern dem physikal. Zustand des Serums zuzuschreiben ist. (Biochem. Ztschr. 138. 341–43. Prag, KARLS-Univ.)

WOLFF.

P. Lecomte du Noüy, *Über die Oberflächenspannung des Serums*. VI. *Das Studium von Immunsorum. Zeitsenkung und Anfangswert der Oberflächenspannung*.

(V. vgl. Journ. Exp. Med. 37. 659; C. 1923. III. 571.) Die anfängliche Oberflächenspannung in Immunserum oder Lsg. von 1 Teil Serum in 10000 Teilen 0,9%ig. NaCl-Lsg. ist nicht systematisch durch Ggw. von Antikörpern im Serum bedingt. Der Wert der Zeitsenkung ist bei einem n., gesunden Serum nie höher als 10 Dynen: ist der Wert höher, so ist das Serum für Immunitätsverss. nicht brauchbar. (Journ. Exp. Med. 38. 87—92. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

W. Bachmann, *Serologische Studien mit Hilfe des Zeißschen Flüssigkeitsinterferometers*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. 33. 551; C. 1922. I. 780.) Die in der ersten Mitteilung angegebenen Änderungen während Immunagglutination, bei Komplementbindung u. bei Wa.-Rk. u. Sachs-Georgischer Rk. haben sich bei sorgfältiger Nachprüfung — bzgl. Methodik u. Fehlergrenzen vgl. Original — nicht bestätigt, vielmehr zeigte sich in Übereinstimmung mit den Angaben von DOERR u. BERGER (Biochem. Ztschr. 123. 144; C. 1922. I. 156), daß bei allen diesem Vorgängen, ferner auch bei der Flockungsrk. nach MEINICKE, der Trübungsrk. nach DOLD u. der B. von Anaphylatoxin ein Antigenabbau interferometr. mit dem Zeißschen App. (0,5 ccm-Kammer) nicht nachgewiesen werden kann. Die Verfolgung einer Lipolyse durch das fettspaltende Ferment des Menschenserums zeigte ebenfalls keine Änderung des Refraktionswertes, dagegen Einw. von Speicheldiastase auf Stärkelsg. deutliche Zunahme. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie 35. 462—82. Düsseldorf, Akad. f. prakt. Med.) SPIEGEL.

J. Bečka und F. Šinkora, *Studium der Eiweißkörperkoagulation in Tropfen*. II. Mitteilung. *Über den Einfluß der gelösten Substanzen*. Vff. beschreiben eine Tropfmethode, mit der rasch u. genau der Einfluß der gel. Stoffe auf die Eiweißkoagulation durch die Fällungsmittel studiert werden kann. Mit steigender Elektrolytkonz. nimmt die Fällungskraft von Hg^{++} ab, von H^+ zu. Zweiwertige Kationen sind wirksamer als einwertige, ihre Wrkg. erfolgt meist in HOFMEISTERSchen Reihen, besonders in den mittleren Eiweißkonz.; Umkehrung der Reihen erfolgt nur bei Kationenkonz. $> m/4$. Harnstoff erhöht die Fällungskraft von Hg u. H direkt mit seiner Konz. Glucose bis zur Konz. $m/2$ beeinflußt die Fällungskraft von Hg u. H überhaupt nicht. Als Eiweißgemisch wurde Pferdeserum benutzt. (Biochem. Ztschr. 138. 326—34. Brünn, Tierärztl. Hochsch.) WOLFF.

J. Bečka und F. Šinkora, *Studium der Eiweißkörperkoagulation in Tropfen*. III. Mitteilung. *Über den Synergismus der Fällungsmittel*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das Gemisch gegenseitig nicht reagierender Fällungsmittel verhält sich wie ein neues Mittel, dessen Typus eine gewisse Resultante der einzelnen Komponenten ist. Als Fällungsmittel dienten $m/10 HgCl_2$ u. $CaSO_4$, $m/2 Phenol$, *Resorcin* u. *Brenzcatechin*. Der Fällungseffekt dieser Gemische ist größer als der, welcher dem eigentlichen Grad der Verd. der Komponenten entsprechen würde, ihre Fällungskraft gleicht dem arithmet. Durchschnitt der Wrkg. der einzelnen Komponenten vor u. nach dem Mischen u. daraus resultierendem Verdünnen der Fällungsmittel. (Biochem. Ztschr. 138. 335—40. Brünn, Tierärztl. Hochsch.) WOLFF.

W. Kopaczewski, *Versuche zur Demonstration und Unterscheidung der Kontaktshocks in vitro*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1034; C. 1922. III. 644.) Meerschweinchenserum + Agar oder Muränenserum bildet in vitro Flocken, die man am lebenden Tier im Blute während des Shocks nicht auffinden kann. Beobachtet man die Wrkg. intraventrikulärer Injektion verschiedener Substanzen am Frosch, dessen Herz freigelegt ist, z. B. von *Tierkohlesuspension*, elektropositivem kolloidalem *Eisenhydrosol*, elektronegativem *Kaliumoleathydrosol*, so kann man Shock durch intravaskuläre Koagulation, micellare Flockung oder Aufsg. der Formelemente feststellen. Genaue Beschreibung der namentlich an u. in den Mesen-

terialgefäßen mkr. zu beobachtenden Veränderungen. (C. r. soc. de biologie 88. 139—42. Brüssel, Univ., Inst. de therap.) WOLFF.

H. Petow und H. Schreiber, *Über das Auftreten blutfremder Lipasen im Serum*. Eine chininfreie Lipase tritt im Serum auf bei allen Lebererkrankungen, bei denen Gallenbestandteile im Blute kreisen u. bei allen schweren Nierenerkrankungs-erkrankungen, nicht bei leichteren Nephritiden. Das lipolyt. Ferment bei Normalen u. bei den verschiedensten Kranken wird dagegen durch 2 mg Chinin völlig giftet. (Klin. Wchschr. 2. 1248—50. Berlin, Charité.) FRANK.

E. G. Dresel, *Bakterientötende Kräfte im Serum von gesunden Menschen und Kaninchen und von Menschen und Kaninchen bei pathologischen Zuständen*. Mitteilung einer Reihe von Einzelbefunden, die das Verh. der anthrakociden Kräfte im Serum von Kaninchen u. Menschen bei n. patholog. Zuständen betreffen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 113—28. Heidelberg.) BORINSKI.

Erich K. Wolff, *Die biologische Differenzierung des Organeiwisses*. Die lipiden Bestandteile, die sich in jeder Zelle u. Körperfl. vorfinden u. ganz allein als die Ursache der Unspezifität der Immuno-Rk. anzusehen sind, wurden durch Extraktion mit Ä. entfernt. Mit auf diese Weise hergestellten Extrakten war es möglich, die Trennung der Nieren- u. Lebereiweißkörper einer Tierart durchzuführen. Das gegen das Eiweiß der Meerschweinchenleber gerichtete Immuserum (Kaninchen) reagiert nur den homologen Extrakt, nicht mit dem heterologen. Der in nach obiger Methode hergestellten Extrakten enthaltene Organeiwisskörper ist nur artspezif., das Meerschweinchenleber-Antiserum reagiert ausschließlich mit Meerschweinchenleber positiv, nicht mit Extrakten von Kaninchen, Mensch u. a. (Klin. Wchschr. 2. 1304—6. Berlin, Univ.) FRANK.

Homer F. Swift, *Die Wirkung von Natriumsalicylat auf die Bildung von Immunkörpern*. Wurden Kaninchen während der Immunisierung gegen Streptococcus viridans u. dessen Vaccine wie gegen rote Blutkörperchen täglich mit Dosen von 0,16—0,2 g/kg Na-Salicylat behandelt, so bildeten sie weniger komplexbindende Antikörper, Agglutinine u. Hämolysine als die unbehandelten Kontrollen. Auch vorausgehende Behandlung der Antigene mit Na-Salicylat führte zu abgeschwächter Antikörperbildung. Die gute Wrkg. dieses Mittels bei Gelenkrheumatismus kann daher nicht auf gesteigerte B. von Antikörpern bezogen werden. (Journ. Exp. Med. 36. 735—60. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

K. G. Dernby, *Untersuchung über die Bildung des Diphtherietoxins*. (Vgl. DERNEY u. SIWE, C. r. soc. de biologie 87. 1177; C. 1923. III. 457.) Das Diphtherietoxin schwächt sich im Laufe einiger Tage ab; dabei vermindert sich der Eiweiß-N, während $\text{NH}_2\text{-N}$ u. p_H ansteigen. Ursache sind proteolyt. Vorgänge in der Toxinbouillon, die auf das Toxin zerstörend einwirken. Ebenso wirken *Trypsin*, *Erepsin*, *Gärungstryptase*, *Pyocyanae*, *Prodigiousferment*, *Leukocytenferment* u. das Ferment der Diphtheriebacillen selbst. Das Toxin besitzt demnach möglicherweise Proteinnatur. Es dialysiert ähnlich wie Wittepepton; vielleicht sind also die Molekulargewichte ähnlich oder gleich. Vf. stellt folgende Hypothese auf: Die Bacillen wachsen, sterben u. autolysieren, wobei sich für die Bacillen spezif. proteolyt. Fermente bilden, welche die Albumosen u. Peptone der Bouillon angreifen. Erste Intermediärprodd. wären die Toxine. Werden diese abgebaut, so schwindet die Toxizität. (C. r. soc. de biologie 88. 109—11. Kopenhagen, Inst. sérôthér. Dr. MADSEN.) WOLFF.

Laiguel-Lavastine und B. Cornélius, *Die Titration der organischen Säuren im Harn nach van Slyke und Palmer*. (Vgl. VAN SLYKE u. PALMER, Journ. Biol. Chem. 41. 567; C. 1920. IV. 580. GOIFFON u. NEPVEUX, C. r. soc. de biologie 86. 1132; C. 1922. IV. 409.) Bei melanchol. u. ähnlichen Zuständen sind die titrierten

Säurewerte bedeutend — bis zum Doppelten — höher als in n. Urin. (C. r. soc. de biologie 89. 160—62.) WOLFF.

Karl Harpuder, *Untersuchungen über Harnsäurelöslichkeit*. Die Löslichkeit der Harnsäure hängt nicht nur von den im Massenwirkungsgesetz liegenden Bedingungen ab, neben den Uraten sind noch andere Faktoren für die Löslichhaltung der Harnsäure maßgebend, anscheinend Komplexsalzbildungen, die völlig veränderte Löslichkeitsbedingungen aufweisen. In Lactatgemischen kann der Uratgehalt prakt. vernachlässigt werden. Li hatte verschiedenen Einfluß auf die Fällungsrk. in Phosphat- u. Acetatpuffern. (Klin. Wchschr. 2. 1268. Kiel, Med. Klin.) FRANK.

Ernst Bloch, *Untersuchungen über Urinlipase*. N. Urinlipase zeigte sich quantitativ chininresistent, bei diffuser Nierenerkrankung war der Gehalt des Urins an chininresistenter Lipase erhöht. (Klin. Wchschr. 2. 1318—19. Berlin, Krankenh. a. Friedrichshain.) FRANK.

W. Storm van Leeuwen und D. R. Nijk, *Über die Natur der Krystalle im Asthmasputum*. Asthmatikersputum enthält oft 2 Arten von Krystallen. Die bekannten Charcotschen Krystalle bestehen aus CaHPO_4 , die weniger bekannten, aber öfters vorkommenden rhomboedr. Krystalle teilweise aus Calciumphosphat, teilweise aus CaCO_3 . (Klin. Wchschr. 2. 1268—69. Leiden, Reichsuniv.) FRANK.

Damade und de Grally, *Duodenalsondierung. Wirkung einiger chemischer Excitantien auf die Absonderung des Duodenalsaftes*. (Vgl. DAMADE, C. r. soc. de biologie 86. 947; C. 1922. IV. 218.) Milch u. Olivenöl verstärken die Absonderung des Duodenalsaftes beträchtlich; die Gallenmenge wird bis aufs 10fache gesteigert, die Fermentaktivität verdoppelt. Salzsaure *Peptonlsg.* ist ohne Wrkg. Die Wirkungskomponente der Milch ist ihr Fett. Die geringe Wrkg. der Buttermilch ist wohl auf den nicht vollständig auszuschaltenden Fettgehalt zurückzuführen. (C. r. soc. de biologie 89. 165—67.) WOLFF.

Marg. Stern und R. Stern, *Einige neue Untersuchungen über die Wassermansche Reaktion im Liquor cerebrospinalis*. Mit Silberschmidtkerzen können nach v. WASSERMANN positive Lumbalfl. quantitativ ihrer Reagine beraubt werden, Blutseren aber nicht, wohl infolge ihres hohen Albumingehaltes. Die Ultrafiltration kann auch durch schärfstes Zentrifugieren nicht ersetzt werden, dagegen erzielt man eine ähnliche, aber schwächere Wrkg. durch Schütteln der Lumbalfl. mit Pulver aus der genannten Kerze. Die Wrkg. des Ultrafilters beruht also hier mindestens zum Teil auf Adsorptionsvorgängen. Mit *Fasertonerde* etwa die gleichen Ergebnisse; mit *Kaolin* aber tritt keine Abschwächung der positiven Rk. im Liquor ein. (Biochem. Ztschr. 138. 318—25. Breslau, Univ.-Hautklin.; Dablem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie.) WOLFF.

George B. Ray, *Vergleichende Studien über Atmung*. 25. *Die Wirkung von Chloroform auf die Oxydation einiger organischer Säuren*. (24. vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 469; C. 1923. I. 1632.) Organ. Säuren geben mit H_2O_2 u. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ CO_2 ab, deren Menge mit der Indicatormethode gemessen werden kann. Untersucht wurden *Ölsäure, Gerbsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Pyrogallol, Lecithin, Zimtsäure, Hydrozimtsäure u. Glykokoll*. Die Beeinflussung dieser Rk. bei ungesätt. Säuren durch Chlf. ähnelt der Wrkg. auf den Organismus. (Journ. Gen. Physiol. 5. 611—22. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) WOLFF.

George B. Ray, *Vergleichende Studien über Atmung*. 26. *Die CO_2 -Produktion organischer Säuren in Beziehung zu ihrem Jodbindungsvermögen*. (25. vgl. vorst. Ref.) Unters. nach HANUS. Es besteht eine bestimmte Beziehung zwischen CO_2 -Produktion u. Jodbindungsvermögen, die vorläufig nur bei der *Ölsäure* festgestellt ist u. später genauer mitgeteilt werden soll. (Journ. Gen. Physiol. 5. 623—27. Cambridge [Mass.].) WOLFF.

George B. Ray, *Vergleichende Studien über Atmung*. 27. *Der Oxydationsmechanismus in Beziehung zur Chloroformanästhesie*. (26. vgl. vorst. Ref.) Überträgt man die Wrkg. von Chlf. auf die B. von CO_2 bei lebender u. getöteter *Ulva lactuca* sowie bei ungesätt. Säuren (*Zimtsäure, Ölsäure, Fumarsäure*) in Kurven, so zeigt sich, daß bei allen drei Fällen der gleiche Vorgang besteht. Auf Grund dessen ist anzunehmen, daß die Wrkg. des Chlf. auf den Oxydationsmechanismus chem. Natur u. entweder katalyt. oder durch B. einer losen Verb. mit einem Teil des Systems bewirkt ist. (*Journ. Gen. Physiol.* 5. 741—48. Cambridge [Mass.]) WF.

F. Honcamp und E. Schneller, *Harnstoff als Eiweißersatz beim Wiederkäuer*. An Hammeln findet der N des *Cascons* auch bei einer nur aus Rauhfutter bestehenden Nahrung Verwendung, was unter gleichen Bedingungen für N des Harnstoffs nicht bezw. nur in wesentlich geringerem Umfange zutrifft; er wird hauptsächlich annähernd quantitativ wieder durch den Harn ausgeschieden. Besteht dabei teilweise eine geringere N-Retention, so mag dies durch bessere Ausnutzung des Futters, insbesondere der N-haltigen Substanz, mitbedingt sein. Dagegen erzielt gleichzeitige Beifütterung leicht verdaulicher, kohlenhydratreicher Futterstoffe einen deutlichen N-Ansatz. Daß bei vorwiegend cellulosehaltigen Futterstoffen der Harnstoff fast quantitativ wieder ausgeschieden wird, während bei Zufütterung von Kohlenhydraten eine N-Retention zu verzeichnen ist, spricht gegen die Annahme, daß der in den Ausscheidungen fehlende N durch die Haut ausgeschieden wird (vgl. SCHEUNERT, KLEIN u. STEUBER, *Biochem. Ztschr.* 133. 137; C. 1923. III. 464). Daß bei Harnstoffverfütterung zu einem hauptsächlich cellulosehaltigen Futter die Diurese steigt, bei gleichzeitiger Verfütterung von Kohlenhydraten aber nicht, dürfte auch darauf hindeuten, daß die Verwertung des Harnstoffs im tier. Organismus je nach dem verabfolgten Futter eine verschiedene sein muß. (*Biochem. Ztschr.* 138. 461—96. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) WOLFF.

Kazuo Hotta, *Über das Verhalten des Cholesterins bei Tauben-Beriberi*. 2. Mittlg. (I. vgl. LAWACZECK, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 125. 214; C. 1923. I. 1288). In Wiederholung der Verss. von LAWACZECK (l. c.) ergab sich, daß in einer größeren Anzahl von Organen bei der beriberiartigen Avitaminose der Tauben regelmäßig eine starke Vermehrung des Cholesterins auftritt. Im Blute u. auch im Kaumagen (Muskelschicht) findet sich diese Vermehrung in ausgesprochener Weise schon in jenem Erkrankungsstadium, in dem die ersten Krampferscheinungen auftreten. Auch im Gehirn scheint die Cholesterinzunahme frühzeitig. Brustmuskel, Herz, Milz, Leber u. Pankreas zeigen die Cholesterinvermehrung erst im späteren Verlauf der Erkrankung. Letztere fehlt vollständig in der Niere, Nebenniere u. Hoden. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 128. 85—98. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

Fernand Arloing und A. Dufourt, *Vergiftung mit Mallein und Avitaminose der Tauben*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 775; C. 1923. I. 1635.) Rohes *Tuberkulin* u. Mallein sind ohne Wrkg. auf die Ausfallerscheinungen vitaminfrei ernährter Tauben. (C. r. soc. de biologie 89. 142—44.) WOLFF.

Fernand Arloing und André Dufourt, *Avitaminose und experimentelle akute Infektion bei Tauben*. (Vgl. vorst. Ref.) Die natürliche Widerstandsfähigkeit gegen *Pest* ist bei vitaminfrei ernährten Tauben vermindert, gegen *Pneumokokken* u. *Pyocyaneus* nicht verändert. (C. r. soc. de biologie 89. 235—36.) WOLFF.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Studien über Autoxydationen*. IV. Mitteilung. (III. vgl. PFLÜGERS *Arch. d. Physiol.* 198. 415; C. 1923. III. 690.) Die Vorgänge bei der Autoxydation des *Cysteins* zu *Cystin* dienen weiter zum Studium der Bedeutung der *Katalase* für die Zelle. Durch H_2O_2 wird Cystein sofort oxydiert, ohne daß O_2 abgespalten wird. *HCN* verhindert die Umwandlung des *Cysteins* durch H_2O_2 nicht. Auch in Gewebssäften geht die Oxydation des *Cysteins* vor sich bei Anwesenheit von H_2O_2 , selbst wenn *HCN* in einer Menge vorhanden

ist, die Oxydationen verhindert. Auch dann beschleunigt H_2O_2 die Umwandlung von Cystein in Cystin, wenn die Möglichkeit seiner Zerlegung im Sinne einer O_2 -Aktivierung nicht gegeben ist. Daraus schließen Vff., daß H_2O_2 im Sinne eines kräftigen H-Acceptors wirkt. An Stelle einer O_2 -Wrkg. haben wir hier einen Dehydrierungsvorgang, dargestellt durch: $HO - OH + H - H \rightarrow 2H_2O - HCN$ hemmt die Dehydrierung durch O_2 . Aus der Wrkg. vom H_2O_2 auf die Oxydation des Cysteins erklärt sich die Giftwrkg. von H_2O_2 auf die Zelle. Dadurch daß H_2O_2 als H-Acceptor allen H an sich reißt, macht er in gewissem Umfange alle Hydrierungen unmöglich. Dehydrierungen durch O_2 werden durch HCN verhindert, während eigentliche Oxydationen nicht gehemmt werden. Illustriert wird dies durch Verss. mit dem in alkal. Lsg. autoxydablen Cu_2O . HCN hemmt diese Oxydation nicht.

Was die Wrkg. der Katalase betrifft, so lehnen Vff. die Annahme WIELANDS ab, daß die Katalasen nichts anderes seien als Dehydrasen mit spezif. Einstellung auf Substrat und Acceptor. Vff. nehmen für die Zers. des H_2O_2 an, daß der an der Oberfläche des Katalysators gebildete atomare O_2 den H des H_2O_2 an sich reißt, wobei H_2O und mol. O_2 entstehen. Im Organismus wäre die Katalase ein Ferment, an dessen Oberfläche aktiver O_2 gebildet wird. HCN läßt die Katalase an sich intakt, nur wird der an seiner Oberfläche gebildete O_2 seiner spezif. Wrkg. beraubt, d. h. seiner Wrkg. als H-Acceptor. Diese hypothet. Auffassung erklärt alle bekannten Hemmungswrkgg. des HCN einheitlich.

Es wurde nun weiter an Muskelgewebe die Rückred. des oxydierten Cysteins studiert. Als Substrat diente Cystin und *Diglycyl-l-cystin*. Letzteres wurde rascher reduziert als Cystin. Die Red. verlief bei $pH = 8$ und 9. Gründlich gewaschene Muskeln reduzieren Cystin nicht mehr. Durch Zusatz von *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure*, *Äpfelsäure*, β -*Oxybuttersäure*, *Glycerinphosphorsäure*, *Glutaminsäure* ließ sich die Red. nicht in Gang bringen, auch nicht durch Aldehyde oder Traubenzucker. Hefekochsaft und Muskelkochsaft aber führten die Red. wieder herbei, also „Atmungskörper“ im Sinne MEYERHOFS. Der gekochte Muskel hat noch eine starke Red.-Kraft. Hier handelt es sich aber um einen ganz neuen Vorgang durch die Wirksamkeit einer erst beim Kochen freiwerdenden reduzierenden Substanz. Die Verschiedenheit beider Vorgänge erhellt auch aus dem Verh. H_2O_2 gegenüber. Nicht gekochter Muskel reduziert nach kurzem Schütteln mit 2%iger H_2O_2 -Lsg. Cystin wie gewöhnlich. Gekochter Muskel reduziert nach solcher Behandlung nicht mehr. Man könnte annehmen, daß hier ein thermostabiler Red.-Vorgang statthat, wenn man an die Verss. von HOPKINS u. DIXON (Journ. Biol. Chem. 54. 527; C. 1923. I. 364) denkt, wonach das Muskelgewebe eine thermostabile Substanz enthält, die oxydiertes *Glutathion* (Cystein—Glutaminsäure) wieder in seine reduzierte Form überführt. In der Tat erfolgt im thermostabilen System zuerst eine Red. des Cysteins. Etwas ganz anderes aber soll die Red.-Fähigkeit des frischen Muskels sein. Mit dem Augenblick des Kochens entsteht eine neue Red.-Fähigkeit. Nur die primäre Red.-Fähigkeit des frischen Muskels ist auswaschbar. Sie ist auch durch Gewebskochsäfte wieder herzustellen, genau so wie das durch Auswaschen zu eliminierende Atmungsvermögen der Gewebe.

In Fortsetzung der Verss. über die Umwandlung der β -*Oxybuttersäure* in *Acetessigsäure* fanden Vff., daß, wenn der zur Rückred. der Acetessigsäure vorhandene H durch den H-Acceptor Cystin abgefangen wird, sich mehr Acetessigsäure bildet. Ebenso wirkte *m-Dinitrobenzol*. Wählte man *Methylenblau* als H-Acceptor, so trat die Wrkg. nicht ein. Vff. versuchten schließlich noch, Organe und Zellen nach Verweilen unter anaeroben Bedingungen durch H-Acceptoren zum Leben zu bringen. Dies gelang nicht. Wahrscheinlich sind die Gewebe auf O_2 als H-Acceptor angewiesen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 336—51. Halle a. S.) LEWIN.

Werner Lipschitz, *Über Nitroreduktionen durch lebende Gewebe. Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von N. Waterman und J. Kalf.* Polemik. Die Angriffe der genannten Autoren (Biochem. Ztschr. 135. 174; C. 1923. III. 689) gegen die Brauchbarkeit der m-Dinitrobenzolreduktionsmethode werden zurückgewiesen. (Biochem. Ztschr. 138. 274—78. Frankfurt a. M., Univ.) WOLFF.

Hugouneq und Loiseleur, *Über Proteolyse in Gegenwart von Kolloiden.* Einige einfache Kolloide, *kolloidales Fe, Lecithin, Karamel*, die nur als H⁺-Überträger wirken können, beschleunigen die HCl- oder NaOH-Verdauung von Albumin, ebenso aber auch die Verdauung durch Pepsin-HCl. Keines der Kolloide konnte eine der Pepsinverdauung ähnliche hervorbringen. (C. r. soc. de biologie 89. 243 bis 247. Lyon, Med. u. Pharm. Fak.) WOLFF.

M. Loeper und G. Marchal, *Die Wirkung einiger Verdauungsfermente auf die Magenleukopedese.* Der Einfluß der Verdauungssekretionen auf die Leukocytenwanderung beruht auf dem Fermentgehalt der Sekrete selbst. (C. r. soc. de biologie 88. 77—78.) WOLFF.

L. Jean Bogert und Ruth K. Trail, *Studien über anorganischen Stoffwechsel.* IV. *Der Einfluß von Hefe und Butterfett auf die Magnesium- und Phosphorassimilation.* (III. Vgl. Journ. Biol. Chem. 54. 387; C. 1923. III. 573.) Bei den gleichen Personen, bei denen Zusatz von Hefe zur Grundnahrung oder Ersatz von vegetabil. Fett in dieser durch Butterfett zu Besserung der Ca-Bilanz führte (l. c.), war dies auch bzgl. Mg- u. P-Bilanz der Fall. Es ist wahrscheinlich, aber nicht sicher, daß der Vitamingehalt der Zusätze dabei wirksam ist. (Journ. Biol. Chem. 54. 753—61. 1922. Manhattan, Kansas State Agric. Coll.) SPIEGEL.

H. Elias und A. Löw, *Über die Wirkung des Phosphorsäureions auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* I. Mitteilung. *Über die Wirkung des Phosphorsäureions auf den Zuckerhaushalt der überlebenden Froschleber.* Bei Durchströmung mit Ringer-Zucker-Phosphatlg. wird durch die Phosphate die Anhäufung von Zucker in der Froschleber nicht unterstützt; das Phosphation ist im Gegenteil imstande, Glykogen aus der Leber auszuschwemmen. Die Blutzuckersenkung bei Diabetikern nach Phosphatinjektion kann demnach nicht auf Glykogenanhäufung in der Leber zurückgeführt werden. (Vgl. MEYERHOF, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 188. 114; C. 1921. III. 892.) (Biochem. Ztschr. 138. 279—83. Wien, Univ.) WOLFF.

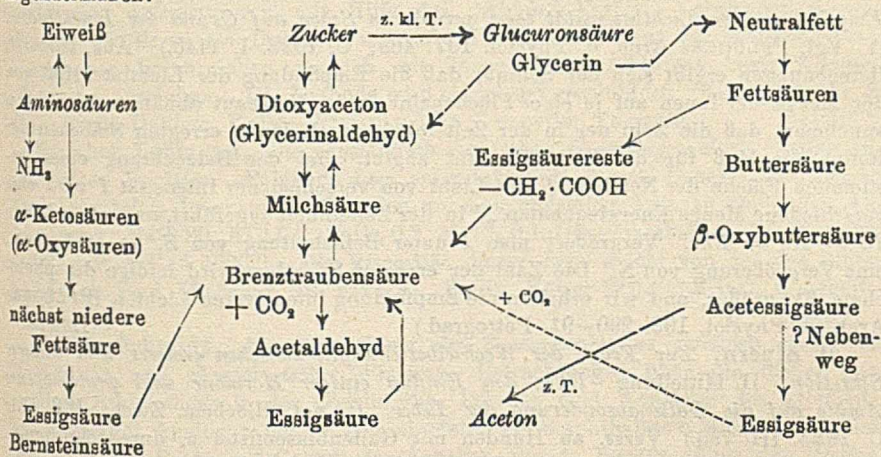
H. Elias, C. Popescu-Inotesti und C. St. Radoslav, *Über die Wirkung des Phosphorsäureions auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* II. Mitteilung. *Wirkung intravenös einverleibter Phosphatlösungen auf den Blutzucker bei Hunden und Kaninchen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Intravenöse hypertone Lsgg. von NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 , die beim Menschen den n. Blutzucker nicht beeinflussen, setzen ihn beim Kaninchen u. Hunde herab. Beim Hunde sinkt er bei Steigerung der Phosphatgaben dauernd, beim Kaninchen nur bei kleinen Gaben, größere führen zu Hyperglykämie. (Biochem. Ztschr. 138. 284—93. Wien, Univ.) WOLFF.

H. Elias, C. Popescu-Inotesti und C. St. Radoslav, *Über die Wirkung des Phosphorsäureions auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* III. Mitteilung. *Zur Wirkung intravenös injizierter Phosphatlösungen auf die Adrenalinhyperglykämie bei Kaninchen und Hunden.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Injektionen setzen die Adrenalinhyperglykämie in wirksamer Weise herab. (Biochem. Ztschr. 138. 294—98. Wien, Univ.) WOLFF.

H. Elias, C. Popescu-Inotesti und C. St. Radoslav, *Über die Wirkung des Phosphorsäureions auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* IV. Mitteilung. *Wirkung des Phosphorsäureions auf den Blut- und Harnzucker von pankreasdiabetischen Hunden.* (III. vgl. vorst. Ref.) Intravenöse Phosphatinjektionen setzen in Dosen, die den Blutzucker des n. Hundes nicht beeinflussen, die Hyperglykämie u. Glykosurie des pankreaslosen Hundes um ca. ein Drittel herab. Diese Wrkg. ist an das Phosphor-

säureion gebunden u. mit NaH_2PO_4 ebenso wie mit Na_2HPO_4 zu erzielen. (Biochem. Ztschr. 138. 299—306. Wien, I. med. Univ.-Klin.) WOLFF.

Alfred Gottschalk, *Fettabbau und Fetttumbau bei schwerem Diabetes mellitus. Ein Beitrag zur Pathochemie dieser Erkrankung.* - Von den meisten Untersuchern ist die B. von Zucker aus der Glycerinkomponente des Fettes unberücksichtigt geblieben, diese B. selbst aber als fakultativer Vorgang höchstens wahrscheinlich gemacht. Bei einem vom Vf. beschriebenen Fall von schwerem Diabetes scheint eine B. von Zucker aus Fett unter gewissen diätet. Bedingungen stattzufinden, da bei nahezu kohlenhydratfreier, N-armer Kost der Quotient $D:N$ längere Zeit ständig über 6,4 lag. Hinzu kommt, daß die Zahl D des Zählers sicherlich zu klein ist, da die Gewebezellen des Diabetikers Kohlenhydrate verwerten, wodurch der Harnzucker geringer ist als der wirklich im Körper gebildete. Da weiter nicht alle nicht in Harnstoff übergehende C-Atome des umgesetzten Eiweißes sich zu Kohlenhydraten vereinigen, sondern in Aminosäuren u. a. enthalten sind, ist die Zahl N des Nenners zu groß. $D:N$ bezeichnet also höchstens einen unteren Grenzwert. Unter Berücksichtigung aller Faktoren u. möglichen Einwände ist zu sagen, daß unter den gesetzten Bedingungen in dem gegebenen Falle der diabet. veränderte Organismus Kohlenhydrate aus der Fettsäurekomponente des Neutralfettes hat bilden können. Der Diabetes ist nicht eine isolierte Störung im Kohlenhydratabbau, vielmehr eine Gleichgewichtsstörung im gesamten intermediären Zellgeschehen. Bei schwerstem Diabetes vollziehen sich die Stoffwechselforgänge in der Leber etwa folgendermaßen:



(Kursiv): wurden im Harn nachgewiesen.

(Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 159—76. Würzburg, Med. Univ.-Klin.) WOLFF.

E. J. Lesser, *Die Zuckerbildung im Tierkörper.* Übersicht über neue Theorien der Zuckerbildung im Tierkörper mit Literaturangaben. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 875—77. Mannheim, Städt. Krankenh.) FRANK.

Ch. Dubois und P. Combemale, *Kann Glycerin ein Eiweißsparer sein?* 5 Männer bekamen eine qualitativ u. quantitativ gleiche Nahrung, der später Glycerin zugesetzt wurde. Die leichte Verminderung der Harnstoffausscheidung, die dann eintritt, ist zu gering, als daß man von einer eiweißsparenden Wrkg. des Glycerins sprechen könnte. (C. r. soc. de biologie 89. 169—70. Lille, Med. Fak.) WOLFF.

Jesse G. M. Bullowa und Carl P. Sherwin, *Können hungernde Hühner Glykokoll oder Ornithin bilden?* Beim hungernden Huhn, das sehr wenig Ornithin zur Verfügung hat, wird Benzoesäure zu 63% unverändert im Harn wiedergefunden.

Bei guter Fütterung verwendet es zu deren Entgiftung kein Glykokoll, da wohl erheblichere Mengen Ornithursäure, aber keine Hippursäure nachgewiesen werden konnten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 125—28. 1922. New York, FORDHAM Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 351—52, Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

K. Felix und M. Tomita, *Der Abbau des Arginins in der Leber*. Aus Durchblutungsverss. an überlebenden Lebern ergibt sich, daß bei den Säugetieren (Katzen) das Arginin, welches in freiem Zustand durch die Pfortader zur Leber gelangt, dort vollständig in Harnstoff u. Ornithin zerlegt wird; das Ornithin wird teilweise weiter umgewandelt. In der Leber der Vögel (Gans) wird das Arginin nicht verändert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 40—52. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

Alexis Carrel und Albert H. Ebeling, *Ausscheidungen von Leukocyten*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 36. 399; C. 1923. I. 1053.) Leukocyten sind nach den Vf. einzellige bewegliche Drüsenkörper, die ihre Ausscheidungen in die Körpersäfte abgeben. Über Natur u. Funktion dieser Sekrete ist wenig bekannt; zu deren Studium werden Leukocyten aus Hühnerblut, daher in vitro gezüchtet, um darüber durch eintretende Veränderungen des Mediums Aufschluß zu erlangen. Aus den angesetzten Kulturen werden „Sera“ gewonnen. Es ergab sich, daß in Plasma gezüchtete Leukocyten Substanzen abgeben, die das Wachstum homologer Zellen vermehren; außerdem — seltener — Stoffe, die fremde Erythrocyten hämolysieren. Weiter fördern sie das Wachstum homologer, von CARREL gezüchteter Fibroblasten. (Journ. Exp. Med. 36. 645—59. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

P. Lasareff, *Untersuchungen über die Ionentheorie der Reizung*. VI. Über die Empfindung der Lichtintensität beim peripheren Sehen auf Grund der Ionentheorie. (V. Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 468; C. 1923. I. 1140.) Aus früheren Berechnungen ergibt sich der Schluß, daß die Empfindung der Lichtintensität von der Menge der Ionen auf je einer Flächeneinheit der Netzhaut abhängt. Man kann annehmen, daß die Zahl der in der Zeiteinheit durch Ionen erregten Stäbchen der Retina ein Maß für die Lichtintensität abgibt. Bei der Beleuchtung einer bestimmten Fläche der Netzhaut S mit Licht von verschiedener Intensität I wird eine verschiedene Menge Energiequanten N in der Zeiteinheit zugeführt, und wir erhalten $IS = Nq = Nhv$. Vergrößert man I unter Beibehaltung von S , so erhält man eine Vergrößerung von N . Die Zahl der erregten Stäbchen wird infolge der photochem. Rk. größer, und wir erhalten die Empfindung intensiveren Lichtes. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 290—91. Petrograd.) LEWIN.

D. Alpern, *Zur Frage der Wechselbeziehungen zwischen innerer und äußerer Sekretion*. II. Mitteilung. Über den Einfluß einiger Hormone und proteinogener Amine auf die Gallenabsonderung der Leber. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 136. 551; C. 1923. III. 793.) Verss. an Hunden mit Gallenblasenfistel u. durchschnittlichem Ductus choledochus ergaben, daß Histamin in Dosen von 0,00005—0,0002 g pro kg eine beträchtliche Steigerung der Gallensekretion hervorruft, die 5—10 Minuten nach der Injektion einsetzt u. nach ca. 1 Stde. ihren Höhepunkt erreicht hat u. nach ca. einer weiteren Stde. wieder abgeklungen ist. Nebenerscheinung: Verlangsamung der Herztätigkeit. — Thyramin bewirkt in Dosen von 0,03 g pro kg keine merkliche Änderung, in Dosen von 0,01—0,015 (subcutan) eine deutliche Herabsetzung der Gallensekretion, die 10 Minuten oder später nach der Injektion beginnt u. schon nach 40—50 Minuten wieder verschwunden ist. Nebenerscheinung: Beschleunigung der Herztätigkeit. Tenosin Bayer (Gemisch von Histamin u. Thyramin) wirkt wie Histamin allein, jedoch verzögert u. schwächer. Injiziert man erst Histamin (0,0001 g pro kg) u. nach Eintritt seiner Wrkg. Thyramin, so wird die Wirksamkeit des ersten Amins nicht beeinträchtigt. — Thyreoglandol hat keinen Einfluß auf die Gallensekretion. — Pituglandol Roche hält die Gallensekretion zurück, jedoch nur in schwachem Grade. — Die durch Histamin bewirkte Vermehrung der Gallenabsonde-

rung wird durch *Atropin* (0,001 g pro kg) vollständig aufgehoben. Auch das Alkaloid allein lähmt die Gallensekretion. — Die Frage, ob die Inkrete der Thyreoidea u. der Hypophyse als proteinogene Amine aufzufassen sind, kann durch diese Resultate nicht entschieden werden. (Biochem. Ztschr. 137. 507—16. Berlin, Patholog. Inst. der Univ.)

OHLE.

Erich Hesse, *Über die Bildung des Milchzuckers in der Milchdrüse. Die Rolle des Leucins.* Fortführung der Unterss. von RÖHMANN (Biochem. Ztschr. 93. 237; C. 1919. I. 671). Versucht man aus den Mazerationssäften von Kuhmilchdrüsen die Zwischenstufen herauszuarbeiten, so erhält man an wohldefinierten Prodd. nur Aminosäuren, quantitativ am meisten *Leucin*, das aber mit Milchzucker keine genet. Beziehungen aufweist. Jedoch ist die Ggw. des Leucins maßgebend für den vorhandenen Überschuß an Rechtsdrehung u. das Auftreten eines Zuckers, dessen Osazon Sterne von großen, etwa wetzsteinförmigen Blättern darbot u. als *Maltosozan* bestimmt werden konnte. Der Einfluß des Leucins liegt offenbar in einer Milieuänderung der Mazerationssäfte; auch andere Aminosäuren lösen die gleiche diesbezgl. Wrkg. aus. Die Aminosäuren könnten etwa als *Katalysatoren* die B. von Maltose beschleunigen, oder aber der Prozeß der B. von Zucker verläuft bei ihrer Ggw. so langsam, daß man die Zwischenstufe, die Maltose, fassen kann. (Biochem. Ztschr. 138. 441—60. Breslau, Univ.)

WOLFF.

C. Neuberg und A. Gottschalk, *Vorführung der Acetaldehydbildung durch Organe des Warmblüters im Vorlesungsversuche.* Die B. von *Acetaldehyd* in den Gewebezellen von Leber u. Muskulatur warmblütiger Tiere läßt sich auch im Vorlesungsvers. demonstrieren mit Hilfe des „Abfangs-Verf.“. Verwendet wurden *sekundäre Sulfite* u. das *Dimedon*, welche das Acetaldehyd aus der Stufenfolge der Umsetzungen herausziehen, u. sich mit ihm zu einem Additions- bzw. Kondensationsprod. vereinigen. Die Methode wird eingehend geschildert. (Klin. Wchschr. 2. 1458. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.)

FRANK.

Gunther Lehmann, *Die physikalisch-chemischen Grundlagen einer Lösung zur intravenösen Injektion.* Folgende Lsg. entspricht bzgl. osmot. Druck, kolloidosmot. Druck, physiolog. Ionenzus. u. Rk. den an eine physiolog. Lsg. zu stellenden Anforderungen: NaCl 80, KCl 0,2, CaCl₂ 0,2, MgCl₂ 0,1, Gummiarabikum 70,0, NaHCO₃ ca. 1,2, dest. W. ad 1000,0. Die Viscosität dieser Lsg. weicht von der des Blutes ab. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 874—75. Berlin, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiologie.)

FRANK.

Julius Schmidt, *Aus dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung.* Betrachtungen über die bisher festgestellten Beziehungen in der Cocainreihe, bei den cycl. Analogen des Atophans, den pharmakol. Analogen des ac. β -Aminotetrahydronaphthalins u. über das physiol. Verh. ungesätt. Reste auf Grund der Arbeiten von v. BRAUN, über den Pfeffergeschmack (STAUDINGER), über opt.-isomere Verbb. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 138 bis 142. 207—11. 259—61. 274—75. Stuttgart.)

SPIEGEL.

Edmund Maliwa, *Über die Resorptionsverhältnisse von Schwefelverbindungen aus den Badener Thermalquellen.* Bei interner Zufuhr der in den *Badener Thermalquellen* vorhandenen S-Salze ließ sich ein 3facher Effekt erkennen. Die Sulfate entfalten entsprechend ihrer schweren Resorptionsfähigkeit ihre pharmakolog. bekannte lokale Wrkg. im Darne u. werden mit den Faeces ausgeschieden. Aus anorgan. S-Verbb. kann während der Darmpassage H₂S gebildet werden, der seinen besonderen Effekt auf den Dickdarm ausübt. Leicht l. S-Verbb. zeigen nach ihrer Resorption eine allgemeine Wrkg. auf den Organismus u. bedingen eine nachfolgende Steigerung in der Ausschwemmung des S durch die Nieren. Dieser S-Überschuß stammt aus dem Körpereweiß. (Wien. klin. Wchschr. 36. 555—58. Baden, Sanator. Esplanade.)

FRANK.

Ernst Fuld und Franz Müller, *Die Resorption von Jod per os und durch die Haut*. Bei innerlicher Einnahme von J in Mengen von 0,05–0,1 g wird dasselbe nur in Spuren im Harn wieder ausgeschieden u. zum größten Teil gespeichert. In Form von *Jodvasogen* in einer Menge von 0,05–0,1 g auf die gesunde Haut verrieben, tritt keine Spur J in den Harn über, der größte Teil verflüchtigt sich u. entgeht der Resorption. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 921. Berlin.) FRANK.

Russell L. Haden und Thomas G. Orr, *Die Wirkung von Kochsalz auf die chemischen Veränderungen im Blut bei Hunden nach Pylorus- und Darmverschluss*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 37. 377; C. 1923. III. 399.) Gibt man Hunden, die in der angegebenen Weise operiert sind, nur dest. W., so sterben sie schneller als die Kontrollen. *Traubenzuckerlsgg.* sind ohne spezif. Einw., NaHCO_3 -Lsg. verlängern das Leben nur wenig. Dagegen erhielt man gute therapeut. Resultate durch hochkonz. NaCl -Lsgg. oder festes NaCl per os. NaCl scheint somit eine spezif. Schutzwrkg. gegen die Giftwrkgg., die bei solchen Tieren auftreten, zu haben. (Journ. Exp. Med. 38. 55–71. Kansas City, Univ.) WOLFF.

Grumme, *Betrachtungen zur Eisenwirkung*. Nicht an organ. Nährstoffe gebundenes Fe ist für die Assimilation wertlos. (Klin. Wchschr. 2. 1314. Fohrde) FRANK.

Alfred Fröhlich, *Die Wirkung der Radiumemanation auf das Herz von Frosch und Ratte*. (Vgl. auch ZWAARDEMAKER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 173, 23; C. 1919. I. 562; Archives néerland. sc. exact. et nat. 5. 285; C. 1921. I. 1009. ZONDEK, Biochem. Ztschr. 121. 76; C. 1921. III. 1210.) An der Straubischen Kanüle arbeitende schwer geschädigte Froschherzen sowie schwer geschädigte isolierte Rattenherzen erholten sich bei Speisung mit einer mit Radiumemanation (Alphastrahlen) beschickten Ringerlsg. gut, wenn ihre Tätigkeit vorher von der optimalen weit entfernt ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 1–12. Wien, Univ., Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Paul Saxl, *Über die oligodynamische Wirkung der Metalle und Metallsalze*. Eine Reihe von Eingriffen (durch Agar u. Bakterien sowie durch H_2S -W.) führt zur Erschöpfung der oligodynam. Wrkg. eines Ag-Drahtes; diese in Verlust geratene Wrkg. kann wieder regeneriert werden. Das Verschwinden der oligodynam. Wrkg. ist nicht als ein bloßes Ablösen verunreinigender Salze von der Ag-Oberfläche zu betrachten, ebensowenig die Regeneration als einfache Salzbildung auf der Oberfläche des Ag. Für eine ausreichende desinfektor. Wrkg. einer Ag-Salzlsg. muß eine leicht nachweisbare Ag-Salzmenge vorhanden sein, diese ist in dem mit blanken metall. Ag aktivierten W. auch nicht annähernd nachweisbar. (Wien. klin. Wchschr. 36. 551–53. Wien, I. med. Klin.) FRANK.

Emilja Helmanowa, *Einfluß der Arsenobenzolabkömmlinge auf die Blutgerinnung*. *Neosalvarsan* kann in vitro u. in vivo die Gerinnung völlig verhindern, wobei fertig gebildetes Thrombin nicht wesentlich beeinflußt wird. *Anilin*, *o-Nitrophenol*, *Na-p-Aminophenylarsenat* u. *-Formolsulfozylat* sind ohne Einfluß, *p-Nitro-m-aminophenyl-* u. *-m-oxypheylarsensäure* wirken gerinnungshindernd, aber schwächer als *Neosalvarsan*. (Przeglad epidemjol. 2. 239–47. 1922. Warschau, Inst. f. serol. Forsch.; Ber. ges. Physiol. 18. 229. Ref. HIRSZFELD) SPIEGEL.

Hans Guggenheimer und Kanshi Sassa, *Über die Beeinflussung des Coronarkreislaufs durch Purinderivate*. Es konnte durch Verss. am überlebenden Säugtierherzen eine starke periphere vasodilator. Wrkg. der untersuchten Purinderivv. auf die Kranzgefäße nachgewiesen werden. Arteriosklerot. Krankheitszustände des Herzens neben ungenügender Speisung des Herzmuskels können oft wirksam durch intravenöse *Euphyllinzufuhr* beeinflußt werden. (Klin. Wchschr. 2. 1451–52. Berlin II. med. Klin.; Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) FRANK.

J. Traube, *Die Theorie der Oberflächenaktivität und die p_H -Theorie in ihrer Anwendung auf die Alkaloidwirkungen. Erwiderung an die Herren L. Michaelis und K. S. Dernby.* Zu den Ausführungen der Genannten (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 194; C. 1922. III. 791) führt Vf. aus, allein seine Theorie der Oberflächenaktivität sei geeignet, über die Wrkg. besonders verwandter Alkaloide Aufschluß zu geben, sie könne durch eine p_H -Theorie der Alkaloidwrkg., der Vf. selbständige Bedeutung überhaupt abspricht, nicht ersetzt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 35. 539—44.) SPIEGEL.

Ernst Romberg, *Über die Auswahl von Digitalispräparaten.* Überblick über die wichtigsten zurzeit in Deutschland benutzten Digitalispräparate. Die von der gemeinsamen Arzneimittelkommission den deutschen Ärzten empfohlenen Herzmittel werden aufgeführt. (Münch. med. Wchschr. 70. 899—901. München.) FRANK.

Bruce C. Lockwood und Hazen G. Chamberlin, *Die Wirkung von Atropin auf die Magenfunktion, gemessen durch fraktionierte Untersuchung.* 0,0013 g Atropin, per os oder subcutan unmittelbar vor Probefrühstück, setzt in der Regel Sekretion u. Motilität herab, erschläfft offenbar auch den Pylorus. 1 Stde. vor der Mahlzeit gegeben, verzögert es die Entleerung nicht. (Arch. of internal med. 30. 806—16. 1922. Detroit, Receiv. hosp.; Ber. ges. Physiol. 18. 355—56. Ref. GOEBEL.) SP.

W. J. Crozier, „*Hemmungsumkehr*“ durch Atropin bei Raupen. Bei Raupen bewirkt Atropin eine sonst vom hier fast wirkungslosen Strychnin bekannte Reaktionsumkehr, nur an den Afterbeinen, 20 Stdn. anhaltend. Sie ist hier typ. für Atropin, nur selten u. vorübergehend nach Nicotin u. Pilocarpin. Weniger spezif. ist besondere Anregung der Rückenmuskulatur; Nicotin, Campher, Phenol, Resorcin, Coffein verursachen ventrale Krümmung, speziell des Hinterendes. (Biol. Bull. of the marine biol. lab. 43. 239—45. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 411. Ref. LIPP-MANN.) SPIEGEL.

W. Burrige, *Versuche mit Morphin.* Die erregende Wrkg. kleiner Morphinmengen in der Herzdurchströmungsf. bei niedrigem Ca-Gehalt derselben kann mit mehr Ca auch noch bei etwas höherem Morphingehalt festgehalten werden. Die Herzlähmung durch Morphin kann durch Ca-arme Ringersche Lsg. nicht, durch Ca-reiche unvollkommen, durch Ringerlsg. mit K-Phosphat sehr gut beseitigt werden. Es wird aus den Ergebnissen geschlossen, daß bei Morphin ebenso wie bei Codein Erregung u. Lähmung durch verschiedene Mechanismen bedingt sind; besonders erscheint die Depression abhängig von der Fähigkeit des betr. Gewebes, mit Elektrolyten zu reagieren. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 27. 231—38. 1922. London, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 412. Ref. OPPENHEIMER.) SP.

Chauncey D. Leake und Alfred E. Koehler, *Blutreaktion unter Morphin.* (Vgl. LEAKE, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 359; C. 1923. I. 1240.) Nach 10 mg Morphin pro kg Hund fand Vf. im Blute verminderte $[H^+]$ des Plasmas, Vermehrung der Acetonkörper u. Herabsetzung der Alkalireserve, die er als Ursache der anderen Erscheinungen ansieht. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 27. 221—29. 1922. Madison, Univ. of Wisconsin; Ber. ges. Physiol. 18. 288. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

Fusakichi Nakazawa, *Der Einfluß von Phlorrhizin auf die Darmabsorption.* In Dünndarmschlingen hemmt Phlorrhizin stark die Absorption von Glucose, nicht die von W., NaCl, Glykokoll, Fettsäuren. (Tôhoku Journ. of exp. med. 3. 288—94. 1922. Sendai, Tôhoku imp. univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 221—22. Ref. LESSER.) SP.

S. Bernard, *Einfluß des Lecithins auf die hämolysierende Saponinwirkung.* Aus den Vers. in vitro an gewaschenen Blutkörperchen geht hervor, daß Lecithin ebenso wie Cholesterin vor der hämolysierenden Saponinwrkg. schützt, nur ist diese Wrkg. gewöhnlich durch die stärkere des Cholesterins verdeckt. (C. r. soc. de biologie 89. 225—27. Paris, Hospital COCHIN.) WOLFF.

Cl. Gautier, *Schnelligkeit der Ausscheidung von Methylmercaptan im Harn nach Spargelgenuß*. Schon 1 $\frac{1}{4}$ Stde. oder noch früher nach Spargelgenuß tritt der charakterist. Geruch im Harn auf, der jedenfalls nicht aus Fäulnisvorgängen herühren kann. (C. r. soc. de biologie 89. 239.) WOLFF.

D. Santenaise und J. Tinel, *Alimentäre Glucosurie und vegetatives System*. (Vgl. CLAUDE, TINEL u. SANTENOISE, C. r. soc. de biologie 87. 1347; C. 1923. I. 788. GARRELON, SANTENOISE u. THUILLANT, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1240; C. 1923. I. 1461.) Bei Vagotonie tritt keine Glucosurie nach Zuckergaben auf, bei Hypovagotonie aber schon nach relativ kleinen Dosen. Maßgebendes Zeichen für den Grad der Vagotonie war der oculokardiale Reflex; bei starkem keine Glucosurie, bei mittlerem leichte, vorübergehende, bei fehlendem oder inversem starke, langanhaltende. Bei Maniakal., Epileptikern usw. wechselt die Zuckerschwelle mit der Hypervagotonie während der Paroxysmen bzw. der Hypovagotonie der Zwischenperioden. Ebenso läßt sich die Glucosurie nach *Adrenalin*, *Hypophysenextrakt* u. auch nach *Atropin* erklären, während nach *Eserin* die Zuckerschwelle steigt. *Insulin* erscheint als Vagusreizmittel (C. r. soc. de biologie 89. 148—51. Paris, Nervenclin.) WOLFF.

John R. Murlin, *Eigenschaften und Darstellungsmethoden der im Pankreas gebildeten antidiabetischen Substanz (Glucopyron)*. BANTING u. MACLEOD gingen bei Darst. des Insulins von alkoh. Extrakten aus. Ein ebenso wirksamer u. ungiftiger Stoff läßt sich durch wss. Extraktion gewinnen. Es wird dann erst das Trypsin zerstört, dann werden die fremden Eiweißstoffe ausgefällt, schließlich nach Einengen die reizenden Stoffe entfernt. Der gewonnene Stoff, für den Vf. die Bezeichnung *Glucopyron* vorschlägt, dialysiert nicht durch pflanzliche Membranen, fällt nicht durch die üblichen Eiweißfällungsmittel u. übersteht 5 Min. langes Kochen in schwach saurer Lsg. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 70. 1922. Rochester, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 350. Ref. GRAFE.) SPIEGEL.

B. Romeis, *Untersuchungen über die Wirkung des Thyroxins*. I. Mitteilung. *Über die Wirkung des Thyroxins auf Körpergewicht und Leberglykogen weißer Mäuse*. Die Verss. ergaben zunächst erhebliche Unterschiede in der Empfindlichkeit der einzelnen Tiere gegen Thyroxin, die nicht durch Unterschiede von Geschlecht, Alter oder Gewicht erklärt werden können. Schon geringe Mengen (0,005—0,02 mg) können bei mehrmaliger subcutaner Einverleibung starkes Sinken des Körpergewichtes unter starkem Fettschwund herbeiführen; nach solcher chron. Verabreichung hält die Wrkg. bei Aussetzen derselben noch ziemlich lange an. Bei Verteilung auf mehrere Einzeldosen wirken schon beträchtlich kleinere Mengen tödlich, als in einmaliger Verabreichung. Es wurden dabei auch nervöse Reizerscheinungen festgestellt, die ebenso von anderen Forschern bei starker Schilddrüsenfütterung beobachtet sind. Außerordentlich wirksam zeigte sich Thyroxin ferner, entsprechend der Wrkg. von frischer oder getrockneter Schilddrüse, in Herabsetzung des Glykogengehaltes in der Leber. (Biochem. Ztschr. 135. 85—106. München, Univ.) SPIEGEL.

Marija Lemesic, *Prüfung diuretischer Mittel an der isolierten Kaninchenniere*. Die isolierte Niere ist funktionstüchtig, ihre Diurese wird stark von *Novasuroil*, weniger von *Euphyllin* u. gar nicht von Harnstoff beeinflusst. (Klin. Wchschr. 2. 1455—56. Belgrad, Med. Klin.) FRANK.

W. Richter, *Über die Wismuttherapie*. In Fällen, in denen eine Hg- u. Salvarsanbehandlung kontraindiziert war, bewährte sich *Bismogenol*, die Beeinflussung der Wa.-Rk. war nicht ganz befriedigend. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 912—13. Berlin, MAX JOSEPHS Poliklin. f. Hautkrankh.) FRANK.

G. Giemsa und W. Weise, *Über weitere chemotherapeutische Studien mit Wismut und über ein hierbei gefundenes antiluetisch hochwirksames Bismutyliartarat*.

Verss. mit 3 Bi-Präparaten bzgl. ihrer Toxizität gegenüber Mäusen u. Kaninchen sowie Heilverss. an Syphiliskaninchen. Verwandt wurden 1. das von HORTA u. GANNS angegebene Nitrol, ein Gemisch aus BiO u. überschüssigem Dinatriumtartarat mit einem Gehalt von 12,5% Bi, 2. ein mit Bi 7 bezeichnetes Natriumdibismutyltartarat mit 63,65% Bi u. 3. ein mit Bi 5 bezeichnetes Natriumtribismutyltartarat mit 71% Bi. Bei weitem am wirksamsten war Bi 5. Es ist ein weißes, in W. leicht l. Pulver von der Formel $\text{COONa} \cdot \text{CHO} \cdot \text{BiO} \cdot \text{CHO} \cdot \text{BiO} \cdot \text{COOBiO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Lsgg. sind hitzebeständig u. lassen sich sterilisieren, durch NaOH wird das Bi nicht gefällt, wohl aber durch H_2S . Die Überlegenheit von Bi 5 gegenüber Bi 7 u. dem Nitrol zeigte sich besonders im Vers. mit Recurrensspirochäten u. Nagana-trypanosomen. Bei intravenöser Behandlung wirkte Bi 5 etwa 10mal so stark auf die Syphiliserreger ein als bei subcutaner Anwendung. Gegenüber den öligen Bi-Suspensionen hat das wl. Bi 5 große Vorteile. (Klin. Wchschr. 2. 1258—60. Inst. f. Schiffs- u. Tropenhygiene.)

FRANK.

I. L. Kritschewsky, *Zur Frage der Pathogenese der krankhaften Erscheinungen und Todesfälle nach Anwendung von Salvarsan*. Die häufig nach Salvarsaninjektionen beobachteten Störungen sind Prozesse, die durch die Veränderung des Dispersionsgrades der Organkolloide bewirkt werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 144. 32—45. Moskau.)

BORINSKI.

I. L. Kritschewsky, *Zur Frage der Pathogenese der krankhaften Erscheinungen und Todesfälle nach Anwendung von Salvarsan in Verbindung mit der Neutralisierung seiner toxischen Eigenschaften*. (Vgl. vorst. Ref.) Salvarsan, das einmal in einem Serum Präcipitation oder Agglutination hervorgerufen hat, verliert ganz oder beinahe ganz die Eigenschaft, den Dispersionsgrad der Kolloide in einem andern Serum zu verändern. Bei Einspritzung von mit Serum neutralisiertem Salvarsan bleiben 78% der Versuchstiere am Leben, während die Kontrolltiere unter sonst gleichen Bedingungen fast alle zugrunde gehen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 144. 46—59. Moskau.)

BORINSKI.

Hermann Weyl, *Wird in einem primär durchflossenen Capillargebiet mehr Salvarsan zurückgehalten als in einem sekundär durchflossenen?* In einem sofort von dem Salvarsan-haltigen Blut durchflossenen Organgebiet wird mehr As zurückgehalten als in einem erst später davon getroffenen. Diese Überlegenheit war beim Neosalvarsan sehr gering, beim Ag-Salvarsan recht groß. (Klin. Wchschr. 2. 1300 bis 1301. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiolog.)

FRANK.

F. Harry, *Ein neues Kombinationspräparat zur Prophylaxe gegen Gonorrhoe und Syphilis*. Als Vorbeugungsmittel wird Antisekt (Herst. Chem. Fabrik Astra, Wiesbaden), das aus Thymol, Tribrombetanaphtholnatrium u. neutraler Grundseife besteht, empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 917.)

FRANK.

Prießnitz, *Goluthan, ein neues Prophylacticum*. Als Einheitsprophylacticum wird Kinschers Goluthan-Körperschutzmittel (MAX KAHNEMANN, Berlin) empfohlen. Es enthält HgCl_2 in 0,3%ig. Konz. in einer weichen Salbenmasse, zu je 3 g in einer olivenförmigen, elast. Gelatine kapsel mit zylindr. Ansatz verpackt. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 923. Rüstringen.)

FRANK.

Lepelne, *Über gallentreibende Mittel und ihre Anwendung*. Anführung älterer u. neuerer Arzneimittel, denen eine gallentreibende Wrkg. zugeschrieben wird, mit klin. u. Literaturangaben. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 878—80. Königsberg, Univ.)

FRANK.

W. von Noorden, *Phosphozym, Amylum-Phosphorsäure plus stomachischem Hefextrakt*. Das Phosphozym (Herst. Chem. Fabr. Marienfelde-Berlin) enthält 1% P_2O_5 in fester, unhygroskop. Form an Amylum gebunden. Es bewährt sich bei Erschöpfungszuständen, Anämien u. anderen ähnlichen Krankheiten. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 921—22. Bad Homburg.)

FRANK.

Rudolf Schoen, *Über schweißhemmende Mittel*. Übersicht über die zurzeit gebräuchlichen schweißhemmenden Mittel, die Vf. in peripher angreifende (*Agaricin*, *Atropin*), in zentral wirkende (*Camphersäure*, *Salbei*, *Veronal*), in vom Blut aus wirkende (*Ca*, *NaCl-Lsg.* intravenös, *Novocain* intramuskulär) u. äußerlich angewendete Mittel (*Formalin*, *Gerbsäure*) einteilt. (Klin. Wchschr. 2. 1322. Königberg, Univ.)
FRANK.

Kinzi Yamaguti, *Bericht über die Giftschlangen auf Formosa und vergleichende serologische Studien über deren Gifte*. Die Wirkg. der von den verschiedenen Schlangenarten gewonnenen Immunsera muß als spezif. aufgefaßt werden. Alle Gifte enthalten Hämolyse u. Agglutinine u. dementsprechend auch Antihämolyse bzw. Antihämagglutinin. Diese wurden dargestellt. Die antihämolyt. Seren zeigen im Gegensatz zu den antitox. eine völlig unspezif. Wirkungsweise. Verss. zur Best. der Dauer der Toxin-Antitoxinverb. zeigten, daß 0,05 antitox. Serum genügt, um in 30 Minuten das Toxin unschädlich zu machen. Ein erheblicher Überschuß (0,05) ist dagegen erforderlich, um bei sofortiger Injektion die Toxinwirkg. hintanzuhalten. Weitere Verss. bezogen sich auf das Verhältnis von Zeit und antitox. Dosis. Vf. nimmt an, daß es möglich sein wird, nach dem von ihm beschriebenen Verf. therapeut. wirksame Sera von Pferden zu gewinnen. Jedes Schlangengift enthält auch Präzipitinogen, u. in dem betreffenden Immunserum wird Präzipitin reduziert. Die Präzipitationsrk. jedes Immunserums gegen die Schlangengiftlag. zeigt keine Spezifität. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 182—248. Formosa)
BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

J. König, J. Hasenbäumer und K. Kuppe, *Beziehungen zwischen den im Boden vorhandenen und den von Roggen und Futterrüben aufgenommenen leichtlöslichen Nährstoffen*. Die in den vorhergehenden Abhandlungen (vgl. Landw. Jahrb. 58. 56. 86; C. 1923. II. 564. 565) beschriebenen Untersuchungsmethoden werden einer Nachprüfung unterzogen u. die Brauchbarkeit der von E. COPPENRATH vorgeschlagenen Behandlung des Bodens mit H_2O_2 zur Best. der N. Nährstoffe geprüft. Durch Auswaschen des Bodens mit einer 2%ig. Lsg. von H_2O_2 wurden zwar bedeutende Nährstoffmengen gelöst, doch beansprucht dieses Verf. einen so großen Zeitaufwand, daß die Einführung dieser Methode nicht empfohlen werden kann. Bei einem anderen Vers., die Mengen an assimilierbaren Pflanzennährstoffen mit Hilfe des elektr. Gleichstromes zu bestimmen, schwankte die Menge der in der Bodenfl. enthaltenen P_2O_5 so bedeutend, daß auch diese Methode keine allgemeine Anwendung in der Laboratoriumspraxis finden kann. Vff. empfehlen, an der Methode des Ausschüttelns des Bodens mit 1%ig. Citronensäure festzuhalten. Aus den Ergebnissen der Wachstumsverss. wird gefolgert, daß, wenn von Roggen aus einem Boden auf 100 Teile rund 32 Teile P_2O_5 u. 120 Teile K_2O aufgenommen werden, u. wenn 100 Teile Trockensubstanz der Ernte rund 9 g N 3 g P_2O_5 u. 11 g K_2O enthalten, die Nährstoffe in genügender Menge u. in richtigem Verhältnis vorhanden waren. Die Rüben beanspruchten im Vergleich zum Roggen bei gleicher Trockensubstanzmenge reichlich doppelt so viel P_2O_5 u. K_2O u. $1\frac{1}{2}$ mal so viel N. Aus den Ergebnissen der Unters. der Trockensubstanz der Ernten, bzw. dem Verhältnis der einzelnen Nährstoffe derselben kann gefolgert werden, ob in den Böden die wichtigsten Nährstoffe in genügender Menge u. im richtigen Verhältnis enthalten waren. (Landw. Jahrb. 59. 65—96. Münster, Landw. Vers.-Stat.)
BERJU.

J. König und J. Hasenbäumer, *Die Ermittlung des Nährstoffbedarfes der Pflanzen und des aufnehmbaren (ausnutzungsfähigen) Nährstoffvorrats im Boden*. In einer zusammenfassenden Besprechung ihrer früheren Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) werden die zur Ermittlung des Nährstoffbedarfes der Böden vorgeschlagenen u. nach

der Ansicht der Vff. aussichtreichsten Methoden der Bodenunters. noch einmal kurz angeführt u. an der Hand zahlreicher Beispiele eigener u. fremder Gefäß- u. Feldverss. die Verwertung der Ergebnisse dieser Unterss. u. der Unterss. der Zus. der Ernteprod. für prakt. Düngungsfragen gezeigt. Es wird ferner die durchschnittliche prozentuale Ausnutzung der verschiedenen Nährstoffe des Bodens u. der Düngung durch eine größere Anzahl verschiedener Kulturpflanzen auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials berechnet. Das Ziel dieser umfassenden Arbeiten ist, wenigstens annäherungsweise wie für die Verdauungskoeffizienten der Futtermittel, Ausnutzungskoeffizienten der Bodennährstoffe zu ermitteln. (Landw. Jahrb. 59. 97—126. Münster i. W.)

BERJU.

Jacobus Stephanus Marais, *Vergleich des landwirtschaftlichen Wertes unlöslicher Mineralphosphate von Aluminium, Eisen und Calcium*. Die schwere Zugänglichkeit der mineral. Phosphate von Fe u. Al für Pflanzen läßt sich durch Glühen beseitigen. Al-Phosphate entfalten die kräftigste Wrkg. in kalkhaltigen Böden, während Fe-Phosphate dadurch in der Wrkg. nicht verändert werden, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ungünstig beeinflusst wird. Alkal. Bodenlg. löst Al-Phosphate. Große Bedeutung für Aneignung des P durch die Pflanzen hat innige Berührung der Wurzeln mit den Mineralphosphaten. Unterstützend für die Aufschließung wirkt Nitrifikation von Harnstoff mit folgender B. von Säure. (Soil science 13. 355—409. 1922 Urbana, Univ. of Illinois; Ber. ges. Physiol. 18. 207. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

William Mather, *Die Wirkung Magnesium und Calcium enthaltender Kalke auf die chemische Zusammensetzung des Bodens und auf das Verhalten von Pflanzen*. Verschiedene Formen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u. gemahlener Mg- u. Ca-Kalksteine, in 11 Jahren 3-mal in den Boden gebracht, bewirkten geringe Unterschiede in Erträgen der Versuchspflanzen. Kalke mit hohem Gehalt an Mg u. Ca neutralisieren die Bodenacidität u. machen dabei das im Boden befindliche Al verhältnismäßig unl. Bei Benutzung Mg-baltiger Kalke wird das im ungealkalten Boden vorhandene Verhältnis Ca:Mg aufrechterhalten, verschiedene Verhältnisse $\text{CaO}:\text{MgO}$ ließen keine Beeinflussung des Pflanzenwuchses erkennen. Mg-Kalksteine scheinen den Gehalt des Bodens an Gesamt-N etwas zu erhöhen, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ den Gehalt an organ. Substanz etwas zu vermindern. (Soil science 13. 337—54. 1922. Kingston [Rhode Island]; Ber. ges. Physiol. 18. 206—7. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Remy, *Kalidüngungsversuche zu Kartoffeln der Rheinischen Kartoffelforschungsstelle im Jahre 1920/21*. Vergleichende Düngungsverss. mit KCl , K_2SO_4 u. Kalimagnesia erbrachten nahezu gleich hohe Ertragssteigerungen. Der durch Kainit bei Frühjahrsanwendung verminderte Stärkeertrag wurde meist durch ansehnliche Steigerung der Gesamterträge überkompensiert. (Ernährung d. Pflanze 19. 98 bis 102. Bonn.)

BERJU.

J. G. Maschhaupt, *Der Einfluß von Bodenart und Düngung auf den Gehalt unserer Kulturgewächse an Stickstoff und Aschenbestandteilen*. Weitere Versuchsergebnisse (vgl. Verslagen v. Landbouwk. Onderzoekingen d. Rijkslandbouwproefstations 1922. 114; C. 1923. I. 560) des Jahres 1920 mit *Futterrüben*. Auf Bruchboden, der sich auch dankbar für P_2O_5 -Düngung erwies, war der N-Gehalt der Rüben am höchsten, der P_2O_5 -Gehalt am niedrigsten, auch in bezug auf das Laub. Der geringere K_2O -Gehalt der Oberndorfer Futterrüben erwies sich als Sortenunterschied, besonders bei kaliarmem Boden; die Sorte ist also besonders zur Best. des K_2O -Bedarfes eines Bodens geeignet. Verglichen mit 1910 war der Na_2O -Gehalt von Rüben u. Laub etwa doppelt so hoch, Gründe unbekannt. Der Unterschied im Einfluß der P_2O_5 -Düngung auf den P_2O_5 -Gehalt ist vermutlich vom Adsorptionsvermögen des Bodens für P_2O_5 abhängig; der Einfluß ist bei Moorboden mit geringem Adsorptionsvermögen bedeutend gesteigert, bei Kleiboden u. eisenreichen Böden nicht; die Rüben eignen sich daher vielleicht auch zur *Best. des*

P_2O_5 -Bedürfnisses des Bodens. Bei Rüben u. Blättern sinkt der K_2O -Gehalt mit steigendem Na_2O -Gehalt u. umgekehrt. Die Summe der Äquivalente $K_2O + Na_2O$ ist ziemlich, noch mehr $K_2O + Na_2O + CaO$, unabhängig von der Düngung für einen bestimmten Boden konstant, trotz der großen Schwankungen von K_2O besonders in den Blättern. Das Na_2O (u. CaO) ist also imstande, einen Teil der Funktion des K_2O zu übernehmen, wegen der Vertretung in äquivalenten Mengen wahrscheinlich zur Bindung von Säuren. — Im Jahre 1921 wurden auf den Versuchspartellen Erbsen u. Kümmel ausgesät. Hierbei unterschied sich die Ernte des Bruchbodens nicht durch niedrigen P_2O_5 -Gehalt von den übrigen, der SiO_2 -Gehalt des Erbsenstrohes war auf Lehm- und Kleiboden derselbe wie auf den übrigen Bodenarten. Der Einfluß der Düngung auf die Erbsensamen war nur gering, im Stroh bewirkten K_2O -Düngung Erhöhung des K_2O Gehaltes, Cl -haltige Dünger Erhöhung des Cl -Gehaltes. Nach weiteren Verss. scheint es, daß die P_2O_5 -Düngung die K_2O -Aufnahme fördert. Eine Vertretung von K_2O durch Na_2O ließ sich bei Erbsen nicht feststellen. Ausführliche Tabellen u. Zahlenangaben im Original. (Verlagen v. Landbouwk. Onderzoekingen d. Rijkslandbouwproefstations 1923. Sep. v. Vf.) GRF.

A. Jacob, *Die Kalidüngung der Kartoffeln*. Die Wiederholung der K-Düngungsverss. zu Kartoffeln (vgl. Ernährung d. Pflanze 19. 52; C. 1923. III. 703) ergab, wenn die Durchschnittsmehrerträge der Völlüngung mit den Durchschnittsmehrerträgen der Parzellen, die nur mit N u. P_2O_5 gedüngt wurden, verglichen werden, unter Berücksichtigung der früheren Versuchsergebnisse, daß das K Mehrertrag brachte. Bei diesen Verss. haben sich die verschiedenen K-Salze im wesentlichen gleichmäßig verhalten. (Ernährung d. Pflanze 19. 58—61. Nicolasee.) BERJU.

O. Nolte, *Bemerkungen zu dem Aufsätze „Die Ausnutzung von Mineralphosphaten durch Kulturpflanzen“*. (Vgl. Landw. Ztg. 71. 130; C. 1922. III. 854.) Vf. erklärt v. WRANGELL, daß er in obigem Aufsatz nicht beabsichtigt hat, die Nichterwähnung der Arbeiten von PRIANISCHNIKOFF zu rügen, sondern nur auf den Anteil ausländischer Forscher an der Bearbeitung des obigen Problems hinweisen wollte. v. WRANGELL fügt dieser Erklärung hinzu, daß sie in den von ihr seit 1919 erschienenen Arbeiten, die die Frage der Verwertung swl. Phosphate durch die verschiedenen Kulturpflanzen behandeln, wiederholt auf die Veröffentlichungen russischer Forscher hingewiesen hat. (Landw. Ztg. 71. 308—9.) BERJU.

Schulte zur Oven, *Worauf beruht die Zerstörung des Unkrautes durch feingemahlene Kainit?* Mit der im Laufe des Tages, besonders bei Sonnenbestrahlung schnell zunehmenden Konz. der den Blättern der Pflanzen anhaftenden Kainitlg. steigt deren osmot. Druck u. es tritt weitgehende Plasmolyse ein, die ein schnelles Verwelken u. Absterben der Pflanzen im Gefolge hat. (Ernährung d. Pflanze 19. 97.) BE.

Ernst Vogt, *Methoden der Schädlingsbekämpfung. II. Die Saatbeize*. Vf. beschreibt die verschiedenen Verf. der Saatbeize („Tauchverf.“, „Benetzungsverf.“ usw.) u. gibt die Bedingungen an, unter denen das eine oder das andere der beschriebenen Verf. am zweckmäßigsten anzuwenden ist, sowie für die Auswahl der einzelnen chem. Beizmittel. Es werden ferner die Beziehungen der Konz. der Beizmittel, der Zeit der Einw. u. der Temp. zu der Wrkg. der Beizmittel theoret. erörtert u. auf die Schwierigkeit hingewiesen, bzgl. der beiden ersteren Faktoren genaue Anhaltspunkte zu geben. Der Einfluß der Temp. erstreckt sich vor allem auf die Intensität der Beizwrkg. Eine zahlenmäßige Beurteilung der Wrkg. eines Beizmittels auf Grund seines chem.-therapeut. Index, wie sie von BINZ u. BAUSCH versucht wurde, ist nach den von RIEHM (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 3; C. 1923. I. 775) angeführten Gründen nicht durchführbar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 59. II. Abt. 55—79. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt.) BERJU.