

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 22.

31. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Fr. Fichter, *Überblick über die wissenschaftlichen Arbeiten Alfred Werners*. Vortrag, gehalten am 2. Mai 1914 auf der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in der Aula der Universität Neuenburg. (Sonderabdruck aus der Schweizerischen Chemiker-Zeitung, Sep. vom Vf.) PFLÜCKE.

The Svødberg, *Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten*. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der *Pikrinsäure* in *Paraazoxyphenetol* bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Natur der hierbei entstehenden Produkte ist unbekannt. Da jedoch wenigstens eines davon ein Elektrolyt ist, so läßt sich das Fortschreiten der Rk. durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich beim Klärpunkt (165) sprunghaft, und zwar so, daß in Sinne steigender Temp. eine bedeutende Zunahme eintritt. (Kolloid-Zeitschrift 18. 54—56. März. [Februar.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

Warren H. Lewis, *Die Chemie der amorphen festen Körper*. Während in den letzten Jahren zahlreiche Unterss. auf dem Gebiete der Kolloidchemie u. dem damit eng verbundenen Gebiete der Chemie der amorphen u. plastischen Körper ausgeführt worden sind, fehlt noch eine verallgemeinernde Zusammenfassung der dabei gewonnenen Ergebnisse. Vf. gibt eine solche, nicht in der Meinung, damit etwas Endgültiges geleistet zu haben, sondern in der Absicht, eine Erörterung anzuregen und damit zu einer tieferen Erkenntnis der Wahrheit zu führen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 12—15. 15/1. 1916. [19/11.* 1915].) RÜHLE.

M. v. Smoluchowski, *Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion*. (Vgl. S. 851.) Zusammenfassende Darst. der Erscheinungen, die sich aus der Molekularbewegung der Kolloidteilchen ergeben. Die Dichteschwankungen in Kolloidlgg. führen zu Opaleszenzerscheinungen. Die Schwankungen können durch Zählungen der Teilchenzahl innerhalb eines bestimmten Volumens und ihre Änderung im Laufe der Zeit gemessen werden. Hierzu kann auch die Dichteverteilung in einer vertikalen Säule einer Kolloidlgg. dienen (Sedimentationsgleichgewicht). Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Diffusion, BROWNScher Molekularbewegung und Konzentrationsveränderlichkeit. Die beiden letzten Erscheinungen bilden eine mkr. kinematographische Aufnahme des Vorganges, der sonst als Diffusion bekannt ist. Die Diffusion erscheint im Gegensatz zu der BROWNSchen Bewegung als irreversibel, weil es sich hier wegen der großen anfangs vorhandenen Konzentrationsdifferenzen um relativ abnormale Anfangszustände handelt, bis zu deren freiwilliger Wiederkehr nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung unvorstellbare große Zeiträume verlaufen würden. (Kolloid-Zeitschrift 18. 48—54. März. [14/2.] Krakau.) BYK.

G. F. Lipscomb und G. A. Hulett, *Ein Kalomelnormalelement*. Elektrolytisch aus Quecksilber und Salzsäure hergestelltes Kalomel, das fein verteiltes Queck-
XX. 1.

silber enthält, kann vorteilhaft als Depolarisator bei der Herstellung von Präzisions-normalelementen verwendet werden und gibt konstante und reproduzierbare EMKK. Gesättigte und ungesättigte Zellen von der Zus. $\text{Hg} | \text{HgCl}_2 | \text{CdCl}_2 | \text{Cd-Amalgam}$ wurden hergestellt, und ihre EMKK. und Temp.-Koeffizienten gemessen. Die Unters. der thermodynamischen und thermochemischen Verhältnisse bei der gesättigten Zelle ergab eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der Reaktionswärme, wie sie sich aus den EMK.-Daten berechnet, und der aus den thermochemischen Daten erhaltenen Reaktionswärme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 20—27. Jan. 1916. [23/9. 1915.] Princeton, N. J., Lab. of Chem.) BYK.

Th. Svedberg, *Über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Ann. der Physik [4] 44. 1121; C. 1914. II. 912.) Es wird eine Reihe von Messungen über die elektrische Leitfähigkeit anisotroper Lösungen bei verschiedenen Temp. mitgeteilt. Als Lösungsmittel dienen *Paraazoxyphenetol* und *Paraazoxyanisol*, als Elektrolyte *HCl*, *Pikrinsäure*, *Trinitroresorcin*, *2,3-Oxy-naphthoesäure*. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist im anisotropen Gebiet etwa doppelt so groß wie im isotropen. Die Leitfähigkeit erleidet beim Überschreiten des Klärpunktes im Sinne sinkender Temp. eine sprunghafte Verkleinerung ihres Wertes um 14% für Lsgg. von *HCl* in *Paraazoxyphenetol* und *Paraazoxyanisol* und von 20—23% für Lsgg. der organischen Elektrolyte in denselben Lösungsmitteln. (Ann. der Physik [4] 49. 437—55. 24/3. [25/1.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

E. M. Wellisch, *Freie Elektronen in Gasen.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 583; C. 1915. II. 577.) Vf. berichtet nochmals auszugsweise über seine früheren Resultate. Als neue Beobachtung wird mitgeteilt, daß eine geringe Beimischung von O_2 zu N_2 von Atmosphärendruck dem letzteren Gas seine Elektronen entzieht. Zur Erklärung dieser Beobachtung nimmt Vf. an, daß sich ein Elektron mit einem Molekül nur dann zu einem negativen Ion vereinigen kann, wenn die relative Geschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet, der für das betreffende Molekül charakteristisch ist. Es soll also ein Ionenbildungspotential existieren, das ungefähr gleich der Hälfte des Ionisationspotentials ist. (Philos. Magazine [6] 31. 186—89. März. [22/12.] 1915. Sydney. Univ.) BYK.

Gustav Schweikert, *Nachtrag zu der Arbeit: „Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und des Verhältnisses der spezifischen Wärmen der Gase nach der Methode der Kundtschen Staubfiguren.“* (Vgl. S. 451.) Vf. stellt die Ergebnisse einer Anzahl neuerer Arbeiten über die spezifischen Wärmen der Gase zusammen, die er in seiner früheren Arbeit nicht erwähnt hatte. (Ann. der Physik [4] 49. 433—36. 24/3. [21/1.]) BYK.

C. Zakrzewski, *Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. George Jaffé u. d. T.: „Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern.“* (Vgl. G. JAFFÉ, Ann. der Physik [4] 45. 1217 u. 46. 984; C. 1915. I. 188 u. 1296.) Prioritätsreklamation gegenüber JAFFÉ. Die Ausführungen JAFFÉs decken sich im wesentlichen mit einer früheren Arbeit des Vfs.: „Über die optischen Eigenschaften der Metalle“, die im Anzeiger der Krakauer Akademie der Wissensch. A. 1911. S. 314 erschienen und JAFFÉ entgangen ist. (Ann. der Physik [4] 49. 456. 24/3. [10/2.] Lemberg.) BYK.

S. S. Richardson, *Magnetische Rotationsdispersion in ihrer Beziehung zur Elektronentheorie.* Die Rotationsdispersion wird mit einem Halbschattenpolarimeter in Verb. mit einem Spektroskop gemessen. Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente

ein Elektromagnet oder auch, in den Fällen, in denen es nicht so sehr auf eine kurze Schicht zur Vermeidung der Absorption ankam, ein Solenoid. Lichtquelle war ein Eisenlichtbogen. Im Ultraviolett wurden abwechselnd zwei Methoden zur Messung benutzt. Man wählte entweder eine bestimmte Spektrallinie aus und photographierte die beiden Gesichtsfeldhälften für eine Anzahl Stellungen des Analysators, wobei man diejenige Stellung ermitteln konnte, für die Gleichheit der Helligkeit eintrat, oder man ließ den Analysator in einer bestimmten Stellung und suchte diejenige Spektrallinie auf, für die bei dieser Analysatorstellung gleiche Helligkeit eintrat. Die untersuchten Substanzen waren *W.*, *Bzl.*, *m-Xylol*, *α -Monobromnaphthalin*, *CS₂*. Im theoretischen Teile werden aus der gewöhnlichen Dispersion die Eigenschwingungen berechnet. Doch läßt sich auf diese Weise im allgemeinen nur ein Mittelwert dafür erhalten. Vf. stellt Formeln mit neuen Konstanten im Sinne der optischen Resonanztheorie für *Bzl.*, *m-Xylol*, *Monobromnaphthalin* auf. Wird dagegen die Eigenwellenlänge aus der magnetischen Rotationsdispersion berechnet, so ergibt sie sich wesentlich kürzer, und der Wert dieser Konstanten zeigt häufig einen gewissen Gang. Dies gilt für die Formel für die spezifische Drehung:
$$\Phi = k \left(\frac{\lambda^2}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2} \right)^2$$
. Fügt man eine additive Konstante hinzu, so schließt sich die Formel den Verss. bedeutend besser an. Im Falle des *Bzl.* und vielleicht auch des *m-Xylols* ist die längste Periode fast ein genaues Submultiplum einer der ultraroten Banden. (Philos. Magazine [6] 31. 232—56. März. Univ. Liverpool. The GEORGE-HOLT Physics Lab.) BYK.

E. Friman, *Über die Absorption und Diffusion schneller Kathodenstrahlen (β -Strahlen) in Gasen und Dämpfen*. Vf. untersucht die Absorption und Diffusion der β -Strahlen des UrX in Gasen und Dämpfen. Die Größe der Absorption wird dabei nach Möglichkeit frei von der gleichzeitigen Diffusion der Strahlung gemessen. Die Absorptionsmessungen erfolgen nach zwei verschiedenen Methoden, derjenigen der Abstandsvariation und derjenigen der Druckvariation. Die erstere Methode wurde für geeigneter gefunden, Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten zu liefern; die zweite Methode ergibt in bequemer Weise Relativwerte für verschiedene Gase. Als Wert des Absorptionskoeffizienten der benutzten Strahlung für Luft findet Vf. 0,0047 cm pro 1 cm Druck. Die Absorption von O₂, CO₂, Aceton erweist sich nahe der M. proportional. Die Halogenverbb. dagegen zeigen Abweichungen ihrer Absorption von der Massenproportionalität, die dem Atomgewicht des betreffenden Halogens sehr nahe proportional wachsen. Die quantitative Best. der Diffusion der Strahlung in den benutzten Gasen stützt sich auf eine von LENARD entwickelte Theorie. Die erhaltenen Trübungsfaktoren sind ebenfalls in der Hauptsache durch die M. der trübenden Substanz bestimmt. Die Halogene zeigen auch hierbei beträchtliche Abweichungen, die ebenso wie die Absorption mit wachsendem Atomgewicht wachsen. (Ann. der Physik [4] 49. 373—418; 24/3. 1916. [24/12. 1915.] Heidelberg, Radiologisches Inst. der Univ.) BYK.

Th. Wereide, *Die statistisch-mechanische Grundlage der Thermodynamik*. Vf. leitet den thermodynamischen Hauptsatz von der Vermehrung der Entropie auf statistisch-mechanischem Wege ab. Er betrachtet im Gegensatz zu GIBBS nur ein einzelnes System und benutzt an Stelle der GIBBSschen Mehrheit von Einzelsystemen die Wahrscheinlichkeit nach der Zeit. Die Ableitung führt den Entropiebegriff auf eine konkrete Vorstellung zurück. Für die Entropie selbst resultiert daraus entsprechend dem NERNSTschen Wärmetheorem ein bestimmter endlicher Wert. (Physikal. Ztschr. 17. 62—68. 15/3. [6/3.]) BYK.

Anorganische Chemie.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VI. Photolyse des Bromwasserstoffs.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Berlin 1915. 230; C. 1915. I. 869.) Um weiteres Material zur Prüfung des EINSTEINschen photochemischen Äquivalenzgesetzes zu gewinnen, hat Vf. die Photolyse des HBr untersucht. Ein Strom von H_2 oder N_2 durchsetzte eine bei 0° gesättigte Lsg. von HBr und gelangte nach Trocknung durch einen Kühler von -77° über die Zersetzungszelle in eine mit KJ beschickte Vorlage. Auf das HBr-baltige Gas wirkt in der Zersetzungszelle Zn-Funkenstrahlung. Zum Ausschluß von O_2 , der ebenfalls wie das photochemisch erzeugte Brom Jod freimachen könnte, wird das Gas vor Eintritt in die HBr-Lsg. über glühendes Cu in einem elektrischen Ofen geleitet. Gemessen wurde der Betrag an ausgeschiedenen Grammlösl Brom für eine absorbierte g-cal. bestimmter Wellenlänge, außerdem der Partialdruck des HBr in dem strömenden Gasgemisch. Die Erzeugung, Zerlegung und Messung der Funkenstrahlung geschah wie früher. Das Gas in der Zersetzungszelle absorbierte je nach der Wellenlänge und dem Partialdruck des HBr 30–98% der einfallenden Strahlung. Um das Brom vor der quantitativen Best. vor der Berührung mit angreifbaren Stoffen nach Möglichkeit zu schützen, wandte man große Strömungsgeschwindigkeiten von 40–60 cm/Minute an. Der Partialdruck von HBr wurde nach Absorption des Broms durch Titration mit Na_2CO_3 bestimmt. Das aus käuflichen Bomben entnommene H_2 - bzw. N_2 -Gas enthielt eine Jod zerstörende Substanz, die ihm durch Durchleiten durch eine $1/10$ -n. Jodlsg. entzogen wurde. Für das in der durch den eingeleiteten HBr angesäuerten KJ-Lsg. durch Luftsauerstoff in Freiheit gesetzte Jod wurde eine Korrektur angebracht. Aus den Verss. wird die spezifische photochemische Wrkg. Φ , d. h. ausgeschiedene Mol Br/absorbierte Strahlung in g-cal berechnet. Der Partialdruck des HBr beeinflusst den Wert von Φ kaum, wenigstens für die Wellenlänge $0,209 \mu$, für die sich Φ im Mittel auf $1,53 \cdot 10^{-5}$ Mol Br/g-cal beläuft. Bei der Wellenlänge $0,253 \mu$ bringen im Gegensatz zu der vorher angegebenen kleine Änderungen der spektralen Einstellung große Änderungen in der Absorption hervor. Hier wird wegen der geringen Absorption, die dieser Wellenlänge eigentümlich ist, eine möglichst hohe Konzentration des HBr gewählt. Für $0,253 \mu$ ist $\Phi = 1,79 \cdot 10^{-6}$.

Das EINSTEINsche Äquivalenzgesetz reicht nicht aus, um das Ergebnis einer Photolyse zu bestimmen; es liefert nur die primär zersetzte Menge des Photolyten p . Die Endprodd. aber, die zur experimentellen Best. gelangen, hängen außerdem ab von der Art der primären Rk. und von den auf sie folgenden, von der Strahlung im allgemeinen unabhängigen sekundären Rkk. Es kommen vier sekundäre Rkk. in Betracht, von denen aber nur diejenigen eintreten können, die eine Abnahme der freien Energie hervorbringen. Durch dieses Kriterium wird zunächst eine der diskutierten Rk. ausgeschlossen. Die Rk. $H + H = H_2$ ist zwar an sich möglich, bleibt aber angesichts der gegenüber den HBr-Molekülen sehr kleinen Konzentration der H-Atome praktisch außer Betracht. Als sekundäre Rkk. bleiben also übrig: $H + HBr = Br + H_2$ und $Br + Br = Br_2$, woraus als Gesamtreaktion $2HBr = Br_2 + H_2$ hervorgeht, so daß nach dem Äquivalenzgesetz $\Phi = 2p$ sein sollte. Die Forderung ist innerhalb der Beobachtungsfehler (3–4%) erfüllt. Es liegt hier der erste Fall vor, für welchen die von dem Äquivalenzgesetz geforderte Beziehung sich bestätigt. Bei gleicher absorbierter Strahlungsenergie ist die zersetzte Menge größer für die längere als für die kürzere Welle, und zwar annähernd in dem von der Theorie geforderten Verhältnis. Daß das Äquivalenzgesetz sich früher bei der Photolyse des NH_3 und bei der Ozonisierung

des O_2 nicht bewährt hat, führt Vf. darauf zurück, daß der primäre Prozeß der Annahme EINSTEINS entsprechend nur dann in einer Spaltung der photochemischen Molekel bestehen kann, wenn die zu ihrer isothermen Spaltung erforderliche Energie kleiner ist als das Energiequantum der wirksamen Wellenlänge. Diese Bedingung ist, wie die vorliegenden Daten zeigen, im Falle des HBr, nicht aber in dem des NH_3 erfüllt. Für die Ozonisierung des O_2 läßt sich nur der tatsächliche Befund ableiten, daß die Annäherung an das Äquivalenzgesetz um so besser ist, je kleiner die wirksame Wellenlänge. Die gegebene Theorie beseitigt auch die unwahrscheinliche Folgerung des EINSTEINSchen Satzes, daß die spezifische photochemische Wrkg. mit wachsender Wellenlänge steigt, um plötzlich auf Null herabzusinken. Dagegen läßt sich der Einfluß des Druckes auf dieser Grundlage ohne neue Hypothesen nicht erklären. Die photochemische Ausbeute, d. h. derjenige Teil der Strahlung, der in chemische Energie verwandelt wird, ist bei HBr für 0,209 μ 18,5% (berechnet 17,8%). (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1916. 314—29. 2/3. [24./2.] Charlottenburg. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) Byk.

F. A. Schulze und H. Rathjen, *Das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\alpha = c_p/c_v$ von Stickstoff*. Da die früher bekannten Daten für einige der am meisten dem idealen Gaszustand nahekommenden Gase keine befriedigende Übereinstimmung der aus ihnen berechneten Werte des mechanischen Wärmeäquivalents ergeben, vermutete F. RICHARZ, daß diese Unterschiede bei Benutzung neu bestimmter und besserer Werte für c_p und α , sowie bei Berücksichtigung der Abweichungen der Gase vom idealen Zustand wesentlich geringer werden würden. Aus diesem Grunde haben Vf. α für N_2 neu bestimmt. Es wurde die bekannte Methode zur Best. von α aus der Schallgeschwindigkeit benutzt, und zwar in der Anordnung, bei der diese relativ zu derjenigen in Luft bestimmt wird, die anderweitig mit großer Genauigkeit bekannt ist. Von der Schallquelle wurde ein Ton in zwei Telephone geschickt, deren jedes luftdicht die eine Öffnung eines etwa 7 cm weiten Glasrohrs abschloß u. das darin befindliche Gas in die entsprechenden Schallschwingungen versetzte. Das andere Ende beider Röhren war durch einen verschließbaren, dicht schließenden Stempel abgeschlossen, der vorn ein Mikrophon trug, das zu einem Hörtelefon führte. Bei Resonanz des Eigentons der Gassäule zwischen Erregertelephonmembran u. Mikrophonmembran mit dem erregenden Ton ist maximale Intensität im Telephon vorhanden. Diese Stellung des Stempels wurde an einer Meßplatte registriert. Der Abstand zweier benachbarter Maxima ist dann die Halbwellenlänge. Als Tongenerator wurde die eigentümliche Selbsterregung einer Verb. von Mikrophon und Telephon benutzt, deren Membranen in geringem Abstand einander gegenüberstehen. Die Hauptsehwierigkeit bei der Reinigung des N_2 bestand in der Entfernung von NO, die durch Überleiten über glühendes Cu in einem dickwandigen Rohr geschah, das zunächst gereinigt und dann längere Zeit bei hoher Temperatur einem H_2 -Strom ausgesetzt war. Als Mittelwert der Versuche ergab sich für N_2 bei Zimmertemperatur und 1 Atmosphäre Druck: $\alpha_{N_2} = 1,4144 \pm 0,0002$. — Der Wert ist größer als die bisher gefundenen. Die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents hieraus geschah mit Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Gaszustand gemäß der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung. Es ergibt sich zu $4,193 \cdot 10^7$ Erg = 427,5 Meterkilogramm. Im folgenden sind die aus den Messungen von c_p u. α im Physikalischen Institut der Universität Marburg sich ergebenden Werte des mechanischen Wärmeäquivalents zusammengestellt:

Gas	mkg	Erg	Gas	mkg	Erg
Luft	427,8	$4,209 \cdot 10^7$	H_2	428,2	$4,202 \cdot 10^7$
O_2	427,0	4,188 „	N_2	427,5	4,193 „

Der von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft als wahrscheinlichster angegebene Wert (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 475) ist $4,189 \cdot 10^7$ Erg. Die Übereinstimmung ist entsprechend der Vermutung von RICHARZ in der Tat bei Benutzung der neueren Werte wesentlich besser geworden. SCHWEIKERT hat neuerdings nach einer ähnlichen Methode wie der Vf. $\kappa_{N_2} = 1,4061$ gefunden. Den Grund für diese nicht unbeträchtliche Abweichung vermag Vf. nicht anzugeben. (Ann. der Physik [4] 49. 457—69. 24/3. [18/1.] Marburg i. H. Physikal. Inst. der Univ.)

BYK.

O. Weigel, *Über einige physikalische Eigenschaften des Carborunds*. II. Teil. (Vgl. S. 522.) Das Carborund besitzt eine mit der Temp. stark zunehmende metallische Leitfähigkeit. Der metallische Charakter derselben geht aus dem Fehlen von Polarisation hervor. Elektrische Wellen bewirken eine Veränderung des Widerstandes; es tritt eine Kohärerwirkung ein. Das Wärmeleitvermögen des Carborunds ist ein recht beträchtliches; denn wird eine Carborundplatte an einer Stelle zum Glühen erhitzt, so breitet sich die glühende Zone weit um die Erhitzungsstelle aus. Die D. und Volumenausdehnung zwischen 25 u. 114° wurde nach der Schwebemethode und nach der Pyknometermethode bestimmt. Für höhere Temp. versagt die letztere, und es wurde daher die thermische Ausdehnung in diesem Temp.-Gebiet durch Messung der linearen Ausdehnung in der Richtung der Vertikalen nach der FIZEAUSCHEN Methode und der Änderung eines Krystallwinkels mit der Temp. gemessen. Der lineare wahre Ausdehnungskoeffizient ist zwischen 0 und 400° durch die Formel gegeben $\alpha_t = 2,118 \cdot 10^{-6} + 5,482 \cdot 10^{-9} t$. Er liegt zwischen den entsprechenden Werten der Komponenten des Carborunds. Die spezifische Wärme wurde in einem BUNSENSCHEN Eiscalorimeter gemessen. Dabei wurde auf folgende Fehlerquellen geachtet: Wärmeverlust des Untersuchungsobjektes durch Strahlung während des Falles aus dem Ofen in das Aufnahmegefäß des Calorimeters, durch Berührung mit den oberen Wandteilen beim Hineinfallen, durch Entw. von W.-Dampf beim Hineinfallen in das W. des Aufnahme-raumes, Wärmezufuhr durch Strahlung des glühenden Erhitzungs-ofens. Zur Messung der Temp. diente ein Pt-PtIr-Element, welches vor Ausführung der Verss. durch zahlreiche Fixpunkte zwischen 200 u. 1100° geeicht war. Die wahre spezifische Wärme ergibt sich in diesem Temp.-Bereich zu:

$$s_t = 0,1401 + 5,774 \cdot 10^{-4} t - 5,863 \cdot 10^{-7} t^2.$$

Sie hat ein Maximum bei 490° , wo die Mol.-Wärme 11,36 wird. Der Verlauf der spezifischen Wärme oberhalb des Maximum liegt nicht genau fest. Der merkwürdige Verlauf der spezifischen Wärme soll mit der Veränderlichkeit der Eigenschwingungen mit der Temp. zusammenhängen. Ferner versucht Vf. den Verlauf der Affinität des Carborunds bei Temp.-Erhöhung nach dem NERNSTSCHEM Wärmethorem zu berechnen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 299—344. April 1915. Göttingen. Mineral. Inst. d. Univ.)

BYK.

Paul Scherrer, *Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs*. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Wasserstoffmoleküls.) (Physik. Ztschr. 17. 18—21. — C. 1916. I. 499.)

BYK.

M. Wolfke, *Strahlungseigenschaften des Debyeschen Modells eines Wasserstoffmoleküls*. DEBYE hat die Dispersion des H_2 durch ein Modell des Wasserstoffmoleküls berechnet. Vf. untersucht näher die Strahlung dieses Modells, da nach neueren Verss. über Kanalstrahlen die Träger der Serienlinien vielleicht nicht nur Atome, sondern auch Moleküle sind. Er wendet dabei die BOHRSCHEN Strahlungs-

annahmen auf das DEBYE'sche Molekülmodell an. Die Seriengleichung, die er erhält, ist bis auf eine Konstante mit der BOHR'schen (vgl. RIECKE, Physikal. Ztschr. 16. 222; C. 1915. II. 311) identisch. Für die BALMER'sche Konstante bekommt Vf. theoretisch den Wert $3,32 \cdot 10^{15}$, während experimentell $3,29 \cdot 10^{15}$ gefunden wurde. Die Abweichung zwischen Theorie und Erfahrung ist bei BOHR 10-mal so groß. Allerdings ist die Übereinstimmung bei der Rechnungsweise des Vfs. stark durch die Wahl eines bestimmten Wertes des elektrischen Elementarquantums beeinflusst. (Physikal. Ztschr. 17. 71—72. 15/3. [5/3.] Zürich.) Byk.

C. Paal und Anton Schwarz, *Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin* (vgl. S. 881). PAAL und HARTMANN haben vor einigen Jahren (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 337; C. 1909. II. 1836) angegeben, daß die Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium, das nach PAAL und AMBERGER unter Anwendung von protobinsurem Natrium als Schutzkolloid dargestellt worden war, eine außerordentliche Beschleunigung erfährt, wenn Wasserstoff in großem Überschuß vorhanden ist, während ein Überschuß von Sauerstoff nur als Verdünnungsmittel wirkt und eine mit steigendem Sauerstoffgehalt stetig zunehmende Reaktionsverzögerung hervorruft. Demgegenüber wird nach den älteren Verss. von ERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 448) unter dem Einfluß von BREDIG'schem Platinsol das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit normalem Knallgas erreicht, während ein Überschuß jedes der beiden Gase eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Die Vff. haben nun die katalytische Wirkungsweise eines nach dem Verf. von PAAL und AMBERGER hergestellten *kolloidalen Platins* untersucht und mit den beiden vorher genannten Katalysatoren verglichen. Die angewendeten Platinmengen variierten zwischen 0,1 und 0,0001 g; die Konzentrationen der Platinsole zwischen $\frac{1}{5000}$ - und $\frac{1}{84000}$ -n., während ERNST meist geringere Platinmengen und verdünnere Sole verwendet hat. Die Verss. in der Gasbürette haben ergeben, daß das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber den Katalysator vergiftet, so daß nach einiger Zeit die Rk. fast völlig zum Stillstand kommt. Diese antikatalytische Wrgk. des Quecksilbers tritt nur ein, wenn das Gasgemisch Sauerstoff enthält. Die weiteren Verss. wurden daher in der Schüttelente ausgeführt. Das Ergebnis ist im Original in Zahlen und Kurven wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Menge des in der Zeiteinheit katalysierten Gasgemisches mit der Quantität des Platins zunimmt, daß aber keineswegs direkte Proportionalität besteht. Der Unterschied in der Schnelligkeit der Wasserbildung, je nachdem sich die Katalyse in Ruhelage des App. oder während des Schüttelns vollzieht, tritt erst bei Verringerung von Platinmenge und Konzentration deutlicher hervor. Das bei den ERNST'schen Verss. verwendete, kein Schutzkolloid enthaltende Platinsol ruft bei Verwendung sehr kleiner Mengen in starker Verdünnung eine etwas stärkere Beschleunigung der Wasserbildung aus Knallgas hervor als das Platinsol nach PAAL-AMBERGER. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 106—18. 20/3. Erlangen. Pharmazent. Inst. u. Lab. für angewandte Chemie d. Univ.) POSNER.

A. Smits und C. A. Lobry de Bruyn, *Die periodische Passivität des Eisens*. (Vgl. SMITS und ATEN, S. 321.) Der passive Zustand des Fe kann durch Zusatz von Cl-, Br- oder J Ionen zum Elektrolyten aufgehoben werden, die daher als Katalysatoren für den Übergang von passivem zu aktivem Fe angesehen werden müssen. Auf Grund ihrer Anschauungen von der Natur der Passivierung vermuten Vff., daß man durch Zusatz von Elektrolyten während der anodischen Polarisation periodische Veränderungen des Anodenpotentials wird erhalten können. Es soll für eine bestimmte Auflösungsgeschwindigkeit des Fe, die von der Stromstärke abhängt, eine Cl-Ionenkonzentration existieren, bei der in einem bestimmten Augen-

blick die Wahrscheinlichkeit der Passivierung des Fe ebenso groß ist wie die der Aktivierung. In der Tat wurden bei geeigneten Werten von Cl-Ionenkonzentration und Stromdichte Potentialschwankungen von 1,74 Volt beobachtet bei Periodendauern von 6,54 und 5,8 Sekunden. Das periodische Phänomen wird nur deutlich, wenn die Fe-Elektrode klein ist. Auch ADLER (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 385; C. 1912. II. 991) hatte schon ähnliche periodische Erscheinungen beobachtet, doch in wesentlich geringerem Umfang. Wenn Fe durch anodische Polarisierung passiviert wird, so nimmt bei Stromunterbrechung die Potentialdifferenz zunächst schnell ab, bleibt dann eine kurze Zeit stehen, um dann schnell weiter herunterzugehen. Dieser Haltepunkt sollte durch Zusatz von Cl-Ionen verschwinden und tut es in der Tat. (Koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam Proceedings 18. 807—11. 30/10. 1915. Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. d. Univ. Sep. v. d. Vff.) BYK.

Robert W. Lawson, *Über die Existenz einer Poloniumwasserstoffverbindung. Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 80.* Während der Best. der BRAGGSchen Kurve für Polonium in Wasserstoff wurden abnormale und verhältnismäßig rasche Anstiege des Ionisationsstromes beobachtet. Es wird gezeigt, daß diese Effekte nicht erklärt werden können durch die Anwesenheit von Poloniumatomen, welche durch Rückstoßatome des Radium G aus ihrer Schicht herausgerissen worden sind, und daß sie ebenso nicht erklärt werden können durch größere Flüchtigkeit des Poloniums in einer Wasserstoffatmosphäre gegenüber der in der Luft. Die Effekte können am ehesten gedeutet werden durch Annahme einer *Verbindung von Polonium mit Wasserstoff*, welche durch den in der Luft infolge der starken α -Strahlung ionisierten Sauerstoff leicht zers. wird und bei gewöhnlicher Temp. verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt. (Monatshefte f. Chemie 36. 845—52. 16/12. [1/7.] 1915.) BLOCH.

Manne Siegbahn und Einar Friman, *Über die Hochfrequenzspektren der Elemente Gold bis Uran.* Die Aufnahmen sind nach der Primärstrahlenmethode ausgeführt, d. h. das betreffende Element wurde als Antikathode in einer Röntgenröhre angebracht. Da ferner das zu untersuchende Wellenlängengebiet aus leicht absorbierbaren Strahlen besteht, wurde das Rohr mit einem Fenster aus 0,05 mm dickem Al-Blech versehen. Bei jedem Element wurde nur eine Linie bestimmt, und zwar die stärkste der 2 α -Linien der L-Serie. Die spektroskopischen Aufnahmen geschahen mit einem rotierenden Steinsalzkrystall. Von den untersuchten Elementen wurde Au als Blech auf der kupfernen Antikathode angelötet, Pb, Bi und Tl an der verzinneten Cu-Platte geschmolzen, Hg als Zinnober, Thor als Thoroxyd und Ur als Metallpulver an der mit einer groben Feile geritzten Cu-Platte angerieben. Wie die graphische Darst. der Werte $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\nu}$ (λ Wellenlänge) zeigt, erhält man mit den Ordnungszahlen 90 für Th und 92 für Ur einen linearen Zusammenhang von $\sqrt{\nu}$ und N. (Physikal. Ztschr. 17. 17—18. 15/1. 1916. [16/12. 1915.] Lund. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Manne Siegbahn und Einar Friman, *Über die Hochfrequenzspektren (L-Reihe) der Elemente Polonium, Radium, Thor und Uran.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Bei Polonium, das als elektrolytischer Nd. auf einem Cu-Blech zur Unters. gelangte, wurden zwei von den charakteristischen Linien (α_1, β_1) nebst einer Anzahl anderer Linien, die möglicherweise von Verunreinigungen herrühren, erhalten. Bei Ra konnte wegen der Kleinheit der zur Verfügung stehenden Menge nur eine sehr schwache Linie aufgenommen werden. Th und Ur geben linienreiche Spektren. (Physikal. Ztschr. 17. 61—62. 15/3. [12/2.] Lund. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Organische Chemie.

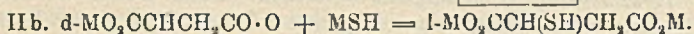
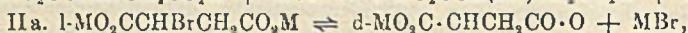
C. Bongiovanni, *Zersetzungsgeschwindigkeit der Elektrolyte am Licht im Verhältnis zu ihrem elektrolytischen Dissoziationsgrad*. Vf. hat kürzlich (Boll. Chim. Farm. 54. 65; C. 1915. I. 1067) die OSTWALDSche Anschauung widerlegt, nach der die Giftigkeit der Quecksilbersalze der Konzentration der Hg-Ionen proportional sein soll. Nach OSTWALD ist nicht nur Farbe, Giftigkeit und Drehungsvermögen vom Dissoziationsgrad der gel. Substanz abhängig, sondern auch die Zersetzlichkeit der Lsgg. Auch hiergegen wendet sich der Vf., da das Phänomen der Lsg. nicht nur ein physikalischer, sondern auch ein chemischer Vorgang ist. Es ist logisch, anzunehmen, daß das W. oft in Verbindung mit dem gel. Körper tritt und Komplexe liefert, die eine ganz andere Beständigkeit besitzen als die entsprechenden anhydrischen Verbb. Analoge Komplexe bilden sich in anderen Lösungsmitteln. Man kann daher die Verschiedenheit der Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen wasserfreien Verbb. und wss. Lsgg. sehr gut ohne Zuhilfenahme der Ionentheorie erklären. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Veränderlichkeit von Elektrolyten am Licht im Verhältnis zu ihrem Dissoziationsgrad. Nach den Verss. des Vfs. scheint in der Tat die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht im Zusammenhang mit dem Dissoziationsgrad zu stehen; in den hier untersuchten Fällen scheinen die Ionen keine ihnen eigene Stabilität zu besitzen, die von der der nicht dissoziierten Moleküle verschieden ist. Als Versuchssubstanz hat Vf. die *Oxalsäure* gewählt, die durch ihre große Veränderlichkeit am Licht besonders geeignet ist. Titrierte Oxalsäurelsgg. wurden mit W. oder mit einem Körper, der ein Ion mit der Oxalsäure gemeinsam besitzt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mehrere Tage dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Vor der Belichtung wurde der Dissoziationsgrad der Oxalsäure in den verschiedenen Lsgg. bestimmt; dann wurde nach verschiedenen Belichtungszeiten die noch vorhandene Oxalsäure mit Permanganat titriert. Die Zahlenreihen des Originals lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Zunächst wurde Oxalsäure mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure untersucht. Aus der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeit der Oxalsäure in wss. und in schwefelsaurer Lsg muß man schließen, daß in beiden Fällen Komplexe von verschiedener Beständigkeit entstehen. Dann wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der Oxalsäure in wss. Lsg. mit und ohne Zusatz von Kaliumoxalat untersucht. Nach den Gesetzen der chemischen Mechanik ist in bezug auf die Verminderung des Dissoziationsgrades eines Elektrolyten die Ggw. eines Überschusses des einen oder des anderen gemeinsamen Ions ohne Einfluß. Wenn das OSTWALDSche Gesetz richtig wäre, hätte daher das System Oxalsäure-Kaliumoxalat das gleiche Ergebnis liefern müssen wie das System Oxalsäure-Schwefelsäure. In Wirklichkeit ist gerade das Gegenteil der Fall, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit der Lsgg. von Oxalsäure + Kaliumoxalat entspricht der Summe der Zersetzungsgeschwindigkeiten der beiden einzelnen Bestandteile in wss. Lsg. Dem entspricht das kryoskopische Verhalten der Lsgg. Man muß daher annehmen, daß das Molekül der Oxalsäure die gleiche Lichtbeständigkeit besitzt wie seine Ionen. (Gazz. chim. ital. 46. I. 127—35. 18/2. 1916. [17/11. 1915.] Rimini. Techn. Inst.)

POSNER.

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien. I. Stereochemie der Thioäpfelsäuren*. Die von CARIUS, TAMBACH, ANDREASCH u. E. BILLMANN auf verschiedene Weise erhaltene *inaktive Thioäpfelsäure (Mercaptobernsteinsäure)*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{SH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wurde näher von A. ROSENHEIM und W. STADLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2687; C. 1905. II. 1166) untersucht. Die Säure wird am besten nach BILLMANNS

Verf. (LIEBIGS Ann. 339. 351; C. 1905. II. 25) aus Xanthogenbernsteinsäure und Ammoniak dargestellt, wobei man bequemer mit wss. Ammoniak arbeitet. Sie kann aber auch durch mehrtägige Einw. von Kaliumsulfhydrat auf brombernsteinsaures Salz gewonnen wurden, wobei man um so weniger Sulfidbernsteinsäure als Nebenprod. erhält, je verdünnter die Lsg. ist. Die *inaktive Thioäpfelsäure* schm. bei 149–150°, ist in W., A. und Aceton ll., in Ä. zll., in Bzl. swl. Das Ca-Salz, ein grobkristallinisches, zwl. Pulver, enthält 2 Mol. H₂O. — Durch Zers. von l-Xanthogenbernsteinsäure mit Ammoniak entsteht l-Thioäpfelsäure, welche bei 152 bis 153° schm. u. etwas weniger l. zu sein scheint, als die inaktive S. Für Lsgg., welche ca. 1 g S. in 20 cem enthielten, wurden die folgenden Drehungen gefunden: in Essigester $[\alpha]_D^{17} = -76,5^\circ$, $[M]_D^{17} = -114,9^\circ$; in Aceton $[\alpha]_D^{17} = -75,8^\circ$, $[M]_D^{17} = -113,7^\circ$; in absol. A. $[\alpha]_D^{17} = -64,8^\circ$, $[M]_D^{17} = -97,3^\circ$ und in Wasser $[\alpha]_D^{17} = -46,7^\circ$, $[M]_D^{17} = -70,1^\circ$. Zur Hälfte mit Kalium neutralisierte Säure zeigte in Wasser $[\alpha]_D^{17} = -41,3^\circ$, nach vollständiger Neutralisation wurde $[\alpha]_D^{17} = -43,5^\circ$ gefunden. — Ca-Salz wie bei der inaktiven S. — d-Thioäpfelsäure; aus d-Xanthogenbernsteinsäure dargestellt; F. 152–153°; bei Konzentrationen wie oben: in Essigester $[\alpha]_D^{17} = +76,5^\circ$, $[M]_D^{17} = +114,8^\circ$; in Aceton $[\alpha]_D^{17} = +76,1^\circ$, $[M]_D^{17} = +114,2^\circ$; in absol. A. $[\alpha]_D^{17} = +64,4^\circ$, $[M]_D^{17} = +96,7^\circ$. — l-Thioäpfelsäure konnte in $\frac{1}{4}$ -n. Schwefelsäure 6 Stdn. im sd. Wasserbade ohne merkliche Racemisation erhitzt werden; in eigener $\frac{1}{4}$ -molarer Lsg. wurde sie während derselben Zeit zu 7,1% racemisiert, und Säure, welche mit $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ Mol. Kali pro Äquivalent S. versetzt worden war, ging unter denselben Bedingungen zu 53,6, bezw. 60,2 u. 33,2% in Racemsäure über. Erhitzung in neutraler, schwach alkal. ($\frac{1}{4}$ -n. KOH) und in kaliumsulfhydrathaltiger ($\frac{1}{4}$ -n. KSH) Lsg. hatte keine Wirkung.

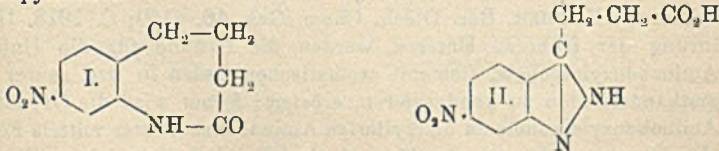
Bei der Einw. von Kaliumsulfhydrat auf l-brombernsteinsaures Kalium entsteht je nach den absoluten oder relativen Konzentrationen oder infolge der Ggw. von Bromiden oder wegen Kationenkatalyse des metallischen Bestandteiles des anwesenden Neutralsalzes bald rechts-, bald linksdrehende Thioäpfelsäure. Diese Verhältnisse werden auf das folgende Reaktionsschema zurückgeführt:



In Übereinstimmung hiermit konnte auch durch Einw. von Kaliumsulfhydrat auf die der l-Brombernsteinsäure entsprechende d-Äpfellactonsäure l-Thioäpfelsäure dargestellt werden.

l-Disulfidbernsteinsäure, HO₂CCH₂·CH(CO₂H)·S·S·(HO₂C)CH·CH₂CO₂H; aus l-Thioäpfelsäure durch Oxydation mit Luftsauerstoff bei Ggw. von Eisenchlorid dargestellt, hat F. 167–168°, ist ll. in W., A., Ä und Aceton, zll. in Essigester, swl. in Bzl.; $[\alpha]_D^{17}$ für 0,5 g in 10 cem Lsg. in absol. A. –272,9°, in Aceton –269,3°, W. –290,5°; $[M]_D^{17} = -814^\circ$, bezw. –803°, bezw. –866°. — d-Disulfidbernsteinsäure, analog der l-Säure dargestellt, hatte F. 167–168°, $[\alpha]_D^{17}$ in absol. A. +272,8°, in Aceton +270,2°; $[M]_D^{17} = +813,5^\circ$, bezw. +806°. — Ba-Salz; Pulver mit 4H₂O; schwerer l. in h. als in k. W. — Aus gleichen Mengen l- u. d-Disulfidbernsteinsäure wurde die racem. Disulfidbernsteinsäure vom F. 172–173° dargestellt. Wird inaktive Thioäpfelsäure mit Luftsauerstoff bei Ggw. von Eisenchlorid oxydiert, so entstehen gleichzeitig Racem- u. Mesodisulfidsäuren, welche schwierig voneinander zu trennen sind. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 1. 22 Seiten. 9/8. [10/3.] 1915. Univ. Lund.)

J. v. Braun und Margarete Rawicz, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe*. XII. (Derivate des *m*-Phenylendiamins und *m*-Nitranilins in ihrer Geschmacks- und hämolytischen Wirkung.) (11. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1526; C. 1913. II. 35.) Nitro-*m*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$, besitzt einen starken süßen Geschmack, 2,4-Toluylendiamin zeichnet sich durch seine hämolytische Wrkg. aus. Wider Erwarten gehen diese Eigenschaften bei dem 2,2'-Diamino-4,4'-dinitrodiphenylhexan, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2$, und dem 2,4,2',4'-Tetraminodiphenylhexan, $(\text{H}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, vollständig verloren. Der Grund für diesen Verlust ist dariu zu suchen, daß in dem Molekül dieser Verb. der Komplex $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2-$, bezw. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2-$ zweimal auftritt. Eine vergleichende Unters. des 2,2'-Diamino-4,4'-dinitrodibenzyls, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2$, und des 2,4,2',4'-Tetraminodibenzyls, $(\text{H}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, einerseits, des 2-Amino-4-nitropropylbenzols, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, und des 2,4-Diaminopropylbenzols, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, andererseits bestätigt diese Auffassung. Die beiden erstatgenannten Verb. schließen sich in ihrem indifferenten Verhalten an die oben erwähnten Hexanderivate an, während sich bei den beiden Propylbenzolderivaten die Eigenschaften des Nitro-*m*-toluidins und des 2,4-Toluylendiamins, wenn auch abgeschwächt, wiederfinden. Die Darst. des Nitroamino- u. des Diaminopropylbenzols veranlaßte die Vf., den Einfluß zu verfolgen, den der Eintritt gewisser Substituenten in die am Benzolkern haftende Alkylgruppe auf das physiologische Verhalten ausübt. Zu diesem Zweck wurden das 2-Amino-4-nitro- γ -chlorpropylbenzol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, das Dimethylaminonitranilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, die 2-Amino-4-nitrophenylbuttersäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, das 2,4-Diamino- β -chloräthylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, das 2,4-Diamino- γ -dimethylaminopropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, und die 2,4-Diaminophenylbuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, untersucht. Die Unters. über das hämolytische Verhalten der drei letztgenannten Verb. steht noch aus. Die Aminonitrophenylbuttersäure ist ganz geschmacklos, eine im Vergleich zu den süß schmeckenden Verb., Nitroaminopropylbenzol und 4-Nitroanthranilsäure, bemerkenswerte Tatsache. Das Dimethylaminopropylnitranilin besitzt einen sehr bitteren Geschmack, was wiederum beim Vergleich mit dem süßen Geschmack des Aminonitropropylbenzols und der Geschmacklosigkeit des 4-Nitro-2-aminodimethylanilins bemerkenswert ist. Nur das Aminonitrochlorpropylbenzol weist noch den süßen Geschmack des Aminonitropropylbenzols, wenn auch in abgeschwächten Maße, auf. Das ferner zum Vergleich herangezogene 2- β -Chlorpropyl-5-nitranilin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, schmeckt bedeutend süßer, als das 2- γ -Chlorpropyl-5-nitranilin u. nähert sich dem 2-Amino-4-nitropropylbenzol.



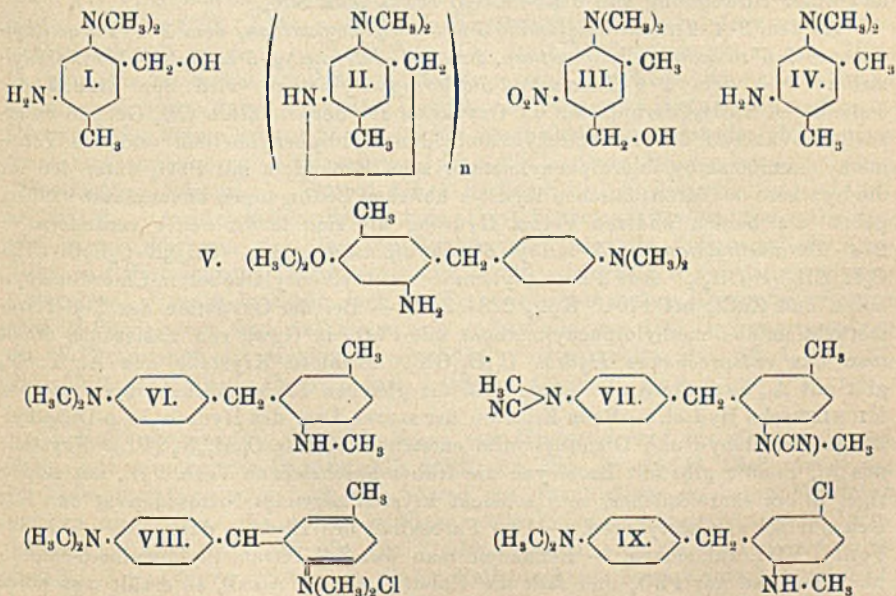
4,4'-Dinitro-2,2'-diaminodibenzyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Durch Nitrieren von *o*-Diaminodibenzyl in konz. H_2SO_4 . Orangefarbene Krystalle, F. 254°; unl. in W., spurenweise l. in organischen Lösungsmitteln. — 2,4,2',4'-Tetranitrodibenzyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$. Aus Dibenzyl mittels HNO_3 (D. 1,53). Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 168–169°; gibt bei der Oxydation 2,4-Dinitrobenzoesäure. — 2,4,2',4'-Tetraminodibenzyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Aus dem 4,4'-Dinitro-2,2'-aminodibenzyl mittels SnCl_2 + konz. HCl oder aus dem 2,4,2',4'-Tetranitrodibenzyl mittels Sn u. HCl . Krystalle aus W., F. 150°; zl. in h. W.; zeigt die Farbenrkk. der *m*-Diamine. — Benzoyl-*o*-propylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$

CO·NH·C₆H₄·CH₂·CH₂·CH₃. Bei der Reduktion von o-γ-Jodpropylbenzanilid mittels Zinkstaub in einem Gemisch von konz. HCl und Eg. — o-Propylanilin, C₈H₄(NH₂)·CH₂·CH₂·CH₃. Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit konz. HCl auf 150°. Kp.₁₅ 116°. — Propylphenylphenylthioharnstoff, C₉H₇·C₆H₄·NH·CS·NH·C₆H₅. Aus Phenylsenföhl und o-Propylanilin. Nadeln aus absol. A., F. 120°; färbt sich an der Luft rosa. — Dipropylphenylthioharnstoff, (C₃H₇·C₆H₄·NH₂)₂CS. Aus o-Propylanilin und CS₂ in Ggw. von H₂O. F. 129°; wl. in k. A. — 2-Amino-4-nitrophenylbenzol, C₉H₁₂O₂N₂. Beim Nitrieren von o-Propylanilin in konz. H₂SO₄. Orangerote Nadeln aus Ä. + PAe., F. 72°. Die diazotierte Base gibt mit Dimethylanilin einen ziegelroten, bei 180° schm. Azofarbstoff, C₁₇H₂₀O₂N₄, und mit β-Naphthol einen dunkelroten, bei 156° schm. Azofarbstoff, C₁₆H₁₇O₂N₃. — 2,4-Diaminopropylbenzol, C₆H₄N₂. Durch Reduktion der Aminonitroverb. mittels SnCl₂. Krystalle, F. 24—25°; Kp.₁₄ 176°; färbt sich an der Luft gelb. — HCl-Salz, C₆H₁₆N₂Cl₂. F. 190°; wl. in k. A.; bräunt sich schnell. — Pikrat, C₂₁H₂₀O₁₄N₈. Rotgelbe Nadeln, F. 179°. — Dibenzoylverb., C₂₃H₂₂O₂N₂. F. 233°; swl. in A. — 2,4-Diamino-γ-dimethylaminopropylbenzol, C₆H₈(NH₂)₂·CH₂·CH₂·CH₂·N(CH₃)₂. Aus dem 2-Amino-4-nitro-γ-dimethylaminopropylbenzol mittels SnCl₂. Dickes Öl, Kp.₁₆ 214—216°; bräunt sich beim Stehen. — Bei der Nitrierung der salzsauren 2-Aminophenylbuttersäure in konz. H₂SO₄ entsteht neben wenig 4-Nitro-2-aminophenylbuttersäure hauptsächlich das Lactam dieser Säure, C₁₀H₁₀O₃N₂ (I), das auch durch direkte Nitrierung des o-Aminophenylbuttersäurelactams in saurer Lsg. erhalten wird. Rotbraune Nadeln, F. 225°; unl. in Laugen und Säuren. — 4-Nitro-2-amino-γ-phenylbuttersäureester, C₁₂H₁₆O₄N₂. Aus dem o-Aminophenylbuttersäureäthylester durch Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. Orangerote Nadeln, F. 64°; ll. in Ä. und h. A., unl. in PAe. — HCl-Salz, C₁₂H₁₇O₄N₂Cl. Nadeln, F. 112°. — Acetylverb., C₁₄H₁₈O₅N₂. F. 62°. — Phenylthioharnstoff, C₁₀H₂₁O₄N₃S. F. 118°. — 4-Nitro-2-amino-γ-phenylbuttersäure. Aus dem Äthylester mittels HCl. Gelbe Nadeln, F. 131°; ll. in A., Ä., sd. W.; geht beim Erwärmen mit SS. leicht in das Lactam über. — HCl-Salz, C₁₀H₁₃O₄N₂Cl. Blättchen, F. 163°. — Nitroindazypropionsäure (II). Aus dem Aminonitrophenylbuttersäureäthylester durch Diazotieren mit NaNO₂ in schwefelsaurer Lsg. u. nachfolgendes Erwärmen der Diazolsg. Gelbes Krystallpulver aus W., F. 243°. — 2,4-Diaminophenylbuttersäure, C₁₀H₁₄O₄N₂. Aus dem Aminonitrophenylbuttersäureäthylester mittels SnCl₂ u. HCl. Hellgelbes Krystallpulver aus A. + PAe., F. 159°; ll. in h. W.; sl. in A. — HCl-Salz, C₁₀H₁₈O₄N₂Cl₂. Farblose Krystalle, F. 208°. — Dibenzoylverb., F. 154°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 799—809. 8/4. [25/3.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

J. v. Braun, Über tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Derivate. IV. (3. Mitteilung: v. BRAUN, KRUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3460; C. 1913. II. 2121.) In Fortführung der früheren Unterss. werden die Gründe für die Unfähigkeit tertiärer Aminobenzylalkohole, sich mit aromatischen Basen in wss. saurer Lsg. zu Diphenylmethanderivaten zu kondensieren, erörtert; ferner wird die Oxydation der tertiären Aminobenzylalkohole zu dialkylierten Aminobenzoessäuren mittels Formaldehyd und der Übergang der aus tertiären Aminobenzylalkoholen darstellbaren unsymmetrischen Diphenylmethanbasen in die entsprechenden Benzhydrole untersucht. Daß tertiäre Aminobenzylalkohole sich nicht mit Anilin und anderen aromatischen in saurer Lsg. zu Diphenylmethanderivaten kondensieren lassen, ist auf die Unfähigkeit der tertiären Verb. zurückgeführt worden, Anhydrokomplexe zu bilden (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3056; C. 1913. II. 1967). Zum Beweis wurde aus dem 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol die Base I. dargestellt, die in saurer Lsg. wahrscheinlich einer Anhydrierung unterliegt und daher mit Anilin usw. reagiert. Um für die Base die Fähigkeit einer Anhydridbildung sicher nach-

zuweisen, hat der Vf. ihr Verhalten beim Erhitzen mit SS. etwas näher untersucht. Erwärmt man die Base mit konz. HCl im Rohr auf 120°, so erhält man ein Gemisch prozentual gleich zusammengesetzter, offenbar aber verschieden molekularer Verbb. der Formel II., die z. T. leicht ineinander übergehen. Beim Extrahieren des Gemenges mit Bzl. erhält man einen bei 190–192° schm. Rückstand (gef. 17,39 N), beim Fällen der Lsg. mit PAe. eine hellbraune Anhydroverb. vom F. 168° (gef. 17,62 N) und beim Eindunsten des Filtrates endlich ein allmählich erstarrendes Öl, daß zunächst bei ca. 100°, dann — in PAe. ganz unl. werdend — bei 140° schm. (gef. 17,24 N). Sämtliche Anhydroverbb. geben, wie die Ausgangsbase, mit äth. HCl farblose Chlorhydrate, die an feuchter Luft zu gelbroten Ölen zerfließen und sich mit Dimethylanilin zu dem früheren beschriebenen Diphenylmethanderivat kondensieren. Noch genauer läßt sich der Zusammenhang von Kondensationsfähigkeit und Fähigkeit der Anhydridbildung bei tertiären Aminobenzylalkoholen an der dem Dimethyl-o-toluidin entsprechenden Reihe verfolgen. Reduziert man die Nitroverb. III. mit Zinkstaub und HCl, so erhält man neben Dimethyldiaminoxylol (IV.) eine *Anhydroverb.*, die die Zus. $C_{10}H_{14}N$ hat und im wesentlichen bimolekular ist. Sie kristallisiert aus PAe., schm. bei 105–110°, ist ll. außer in PAe. und wird beim Erwärmen mit SS. nicht hydratisiert. Sie gibt in äth. Lsg. ein Chlorhydrat, das an der Luft zu einem roten Öl zerfließt, ein bei 200° schm. Pikrat, mit salpetriger S. eine bei 172° schm. Nitrosoverb., $C_{10}H_{18}ON_3$, und kondensiert sich nicht mit Aldehyden. Mit Dimethylanilin entsteht in wss. saurer Lsg. das *Diphenylmethanderivat* V. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 145–146°. — Mit Anilin gibt die Anhydroverb. unter gleichen Bedingungen ein öliges Prod., das mit Benzoylchlorid eine bei 170° schm. *Dibenzoylverb.*, $C_{30}H_{30}O_2N_3$, liefert. — Zweifellos besteht die bei Ggw. von W. stattfindende Umsetzung basisch substituierter Benzylalkohole



mit aromatischen Verbb. in einer Anlagerung an den $>\text{N} \cdot \text{CH}_2$ -Komplex und kann nur bei Anwesenheit dieses Komplexes erfolgen. Damit wird der früher gezogene Schluß gestützt, daß der Übergang tertiärer Aminobenzylaniline in Diphenylmethanderivate nicht primär in dem Freiwerden von tertiären Aminobenzylalkoholen be-

stehen kann. — Während sich weder in dem 3-Methyl-4-dimethylamino-6-nitrobenzylalkohol, noch in der entsprechenden nicht nitrierten Ausgangsverb. die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzen läßt, gelingt es leicht, den 2-Dimethylamino-5-methyl-4-nitrobenzylalkohol durch Erhitzen mit HCl im Rohr auf 120° in das 2-Dimethylamino-5-methyl-4-nitrobenzylchlorid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(CH_2Cl) \cdot N(CH_3)_2$, überzuführen. Krystalle aus PAe., F. 93°; gibt ein bei 172° schm. Chlorhydrat; verliert sein Chlor sehr leicht durch Hydrolyse; gibt mit Pyridin eine Verb. $C_{15}H_{17}O_2N_3$, die aus A. in Krystallen vom F. 167° erhalten wird.

Bei längerem Erwärmen des Dimethyl-p-toluidins und ähnlicher Basen in salzsaurer Lsg. mit überschüssigem Formaldehyd findet, wie bereits früher gezeigt wurde, eine Oxydation statt. Die hierbei entstehenden Chlorhydrate tertiärer Aninosäuren, die sich in der früher beschriebenen Weise isolieren lassen, sind sehr hygroskopisch und erfordern ein sorgfältiges Trocknen, um zu konstanten Schmelzpunkten zu kommen. Das Chlorhydrat der S. aus Dimethyl-p-toluidin schm. bei 202° (früher 189°), das der S. aus p-Chlordimethylanilin, $C_9H_{11}O_2NCl_2$, bei 204° (früher 173°); das Chlorhydrat der S. aus p-Bromdimethylanilin zerfließt an der Luft sehr schnell, sein zugehöriges Pt-Salz, $C_{18}H_{22}N_2O_4Br_2Cl_6Pt$, schm. bei 215°. Die Salze geben bei der Dest. mit Kalk Dimethyl-p-toluidin, bzw. Dimethyl-p-chlor- und Dimethylamino-p-bromanilin zurück, enthalten also neben der intakten Dimethylaminogruppe und den übrigen Substituenten der Ausgangsbasis die durch Oxydation der $CH_2 \cdot OH$ -Gruppe entstandene Carboxylgruppe. Diese Oxydation erfolgt nicht durch den Luftsauerstoff, sondern den Formaldehyd. Die Umwandlung des fertigen A. verläuft in demselben Umfange an der Luft, wie im geschlossenen Rohr, wenn seine mit überschüssigem Aldehyd versetzte salzsaurer Lsg. in einer CO_2 -Atmosphäre erhitzt wird; die Ausbeute beträgt bei 8-stg. Erhitzen auf 100° und unter Anwendung von 6 Mol. CH_2O etwas über 80%.

An dem 2,4'-Tetramethyldiamino-5-methyldiphenylmethan, dem 2,4'-Tetramethyldiamino-5,5'-dimethyldiphenylmethan, dem 2,4'-Tetramethyl-5-methyl-6'-chlordiphenylmethan und dem 2,4'-Tetramethyl-5-chlordiphenylmethan wird der Einfluß der o-ständigen $N(CH_3)_2$ -Gruppe auf die Oxydation der benachbarten CH_2 -Gruppe untersucht. Während das Tetramethyldiaminodimethyldiphenylmethan und das Tetramethyldiaminomethylchlordiphenylmethan beim Behandeln mit PbO_2 unter den für die Synthese des MICHLERSchen Hydrols üblichen Bedingungen unverändert bleiben, geben die beiden anderen Verbh. Hydrole, die sich leicht weiter verändern. — 2,4'-Tetramethyldiamino-5-methyl-6'-chlordiphenylmethan, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Aus 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol, m-Chlordimethylanilin und $ZnCl_2$ bei 140°. Kp.₁₀ 228—230°. — Bei der Oxydation des 2,4'-Tetramethyldiamino-5-methyldiphenylmethans mit PbO_2 in Ggw. von Essigsäure erhält man das entsprechende Hydrol, $C_{18}H_{21}ON_2$. Farblose Krystalle aus Ä., F. 85°, gibt mit A., Essigsäure und wenig HCl die gleichen Farbenercheinungen wie das MICHLERSche Hydrol. — Beim Erhitzen der sauren Lsg. des Hydrols in p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Base $C_{17}H_{23}N_2$ (VI.). Krystalle aus A., F. 89°; gibt mit Bromcyan die früher beschriebene Verb. VII., mit salpêtriger S. ein säurelösliches, sehr schlecht kristallisierendes Nitrosoderivat und läßt sich nur schwer acetylieren. — Den Farbsalzen des Hydrols dürfte die o-chinoide Formel VIII. zukommen. — Behandelt man das 2,4'-Tetramethyldiamino-5-chlordiphenylmethan mit PbO_2 und fällt die violette Lsg. mit Alkali, so erhält man einen Nd., aus dem sich das reine Hydrol nur mit größten Schwierigkeiten rein gewinnen läßt. Beim Erwärmen mit verd. S. bis zum Verschwinden der Hydrolfärbung gibt das rohe Hydrol die trimethylierte Diphenylmethanbase, $C_{16}H_{19}N_2Cl$ (IX.). Krystalle aus A., F. 150°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 691—701. 8/4. [8/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

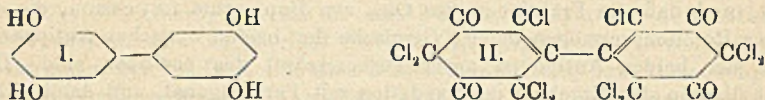
L. Francesconi und E. Sernagiotto, β -Phellandren. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. 190; C. 1912. I. 345.) Die Vf. haben gefunden, daß das Öl von *Bupleurum fruticosum* in seinen verschiedenen Fraktionen eine Ausbeute an Nitrosochlorid von fast konstantem Drehungsvermögen ergibt, die um so größer ist, je geringer das Drehungsvermögen der betreffenden Fraktion ist, u. außerdem, daß das α -Phellandren unter Bedingungen, unter denen das β -Phellandren dies tut, kein Nitrosochlorid liefert. Man könnte daraus schließen, daß das aktive β -Phellandren ein Rotationsvermögen besitzt, das ungefähr den Angaben von PESCI, WALLACH und SCHIMMEL (zwischen $+14,45^\circ$ u. $18,54^\circ$) entspricht, und daß in den verschiedenen Fraktionen des Öls von *Bupleurum fruticosum*, die ein höheres Rotationsvermögen (Maximum $+65,02^\circ$) besitzen, ein anderes Isomeres, wahrscheinlich das α -Isomere, in entsprechender Menge vorhanden ist. Die Tatsache jedoch, daß nicht nur die Ausbeute an Nitrosit, sondern auch dessen Drehungsvermögen für die verschiedenen Fraktionen des Öles konstant ist, führen zu der Annahme, daß das β -Phellandren ein spezifisches Drehungsvermögen von wenigstens $+65,2^\circ$ besitzt, und daß die Fraktionen des Öles von *Bupleurum fruticosum*, die ein geringeres Rotationsvermögen haben, Gemische der beiden optischen Antipoden, Gemische der beiden Antipoden unter Vorherrschaft des positiven sind. Hiermit stimmt überein das Ergebnis der Oxydation mit Permanganat, und damit läßt sich auch das Verhalten bei der B. des Nitrosochlorids in Übereinstimmung bringen, da ein analoger Fall in Pinen bekannt ist, das um so größere Mengen inaktives und racemisches Nitrosochlorid liefert, je geringer die Inaktivität des Terpens ist.

Experimenteller Teil. β -Phellandren. Das β -Phellandren aus *Bupleurum fruticosum* u. das aus *Phellandrium aquaticum* sind identisch. Es liefert in alkoh. Lsg. bei Ggw. von alkoh. HCl, nicht aber in Eg., ein Nitrosochlorid, dessen Ausbeute um so größer ist, je niedriger das Drehungsvermögen des Phellandrens ist. α_D im Mittel -206° . Läßt sich durch Krystallisation in zwei Isomere spalten, α -Nitrosochlorid $\alpha_D = -175^\circ$; F. 101–102° und β -Nitrosochlorid $\alpha_D = -285^\circ$; F. 100°. Das Nitrosochlorid liefert bei der Zers. mit Eg. Δ -2,5-Dihydrocuminaledehyd u. Carvaerol, sowie durch sekundäre Oxydationswirkung des Hydroxylamins Cuminaledehyd. Das krystallisierte Nitrosochlorid des β -Phellandrens ist also ein Gemisch zweier Strukturisomeren. — Nitrosobromid des β -Phellandrens. Weißer, krystallinischer, unbeständiger Körper. — Nitrosit des β -Phellandrens. F. 97–98°, $[\alpha]_D$ in Chlf. = 159,19°. — α -Phellandren liefert kein krystallisiertes Nitrosochlorid. Die verschiedenen Fraktionen des Öles von *Bupleurum fruticosum* liefern bei der Oxydation mit Permanganat Tetrahydrocuminaledehyd, aber kein α -Oxy- β -isopropylisoglutarsäure. Danach bestehen auch die Fraktionen von hohem Drehungsvermögen auch β -Phellandren und enthalten kein α -Phellandren. Das Drehungsvermögen des β -Phellandrens ist wenigstens = $+65,2^\circ$. (Gazz. chim. ital. 46. I. 119–27. 18/2. 1916. [27/9. 1915.] Cagliari. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) POSNER.

I. Ostromysslenski, *Neue Synthesen von Kautschuk und von Kautschukhomologen*. Die Angabe von HEINEMANN, DRP. Kl. 39b. Nr. 54443. 1912), nach der bei Einw. von Ozon oder Luft auf Isopren mit quantitativer Ausbeute Kautschuk erhalten werde, kann Vf. nicht bestätigen. Die Polymerisationsmethode von Diolen nach GROSS (DRP. Kl. 39b. Nr. 37046. 1913) hat sich als ein Irrtum herausgestellt. Aus Isopren wird nach dieser Methode keine Spur Kautschuk gebildet. Auch für die Angaben der Firma SCHERING bezüglich der Einw. von Säureanhydriden auf Isopren fand Vf. keine Bestätigung. Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik (DRP. Kl. 39b. Nr. 26184. 1911) gibt an, daß bei der Thermopolymerisation von Isopren in Ggw. von 0,2% S die Ausbeute an Kautschuk erhöht wird. Verss. ergaben, daß die Polymerisation von Isopren in An- oder Abwesen-

heit von S zu einer u. derselben Kautschukmenge führt. — Bei der *Polymerisation von Isopren* bildet sich als Zwischenprod. eine dimere Verb., das β -Myrcen. — Verss. ergaben, daß man Kautschuk unter Umgehung des Polymerisationsprozesses synthetisieren kann. Solchen Rkk. nähern sich 2 *Kautschuksynthesen*, über die Vf. später berichten wird: 1. Einw. von Zn auf *Kauprenbromid*, 2. Umwandlung von β -Myrcen in *n. Isoprenkautschuk*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1910—15. 17/12. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

Oscar v. Friedrichs, *Beiträge zur Kenntnis des Tetraoxybiphenyls aus der Resorcinschmelze*. Bei der Darst. von Phloroglucin durch Schmelzen von Resorcin mit Natriumhydroxyd erhielten BARTH u. SCHREDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 504) außer kleinen Mengen Brenzcatechin ein zweites Nebenprod., ein vierfach hydroxyliertes Biphenyl, welches sie als *Biresorcin* bezeichneten, und welchem sie die symmetrische Konstitutionsformel I. eines 3,5,3',5'-Tetraoxybiphenyls als die wahrscheinlichste erteilten. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist



jedoch auch später nicht erbracht worden. Der Vf. versuchte zunächst, die Konstitution durch Überführung in eine Verb. mit bekannter Struktur festzustellen. Weder mit PCl_5 , noch mit PCl_3 tritt das Biresorcin in Rk. Bei der Oxydation des Tetramethyl- oder Tetraäthyläthers konnte eine identifizierbare Substanz nicht erhalten werden. Versuche, das Biresorcin synthetisch aus 2,4,2',4'-Tetranitrobiphenyl aufzubauen, fielen nicht in gewünschter Richtung aus. Schmelzverss. ergaben, daß die geringe Ausbeute an Biresorcin sich im Verhältnis zur Phloroglucinmenge mit der Temp. steigert. Dieses Resultat berechtigt dazu, anzunehmen, daß Biresorcin ein sekundäres Prod. von zuerst gebildetem Phloroglucin ist, u. daß die Biphenylbindung in symm. Stellung zu den Hydroxylgruppen eintritt, bildet also ein neues Moment zugunsten der BARTHschen Formel. Wird das freie Biresorcin mit rauchender Salpetersäure behandelt, so wird ein Teil des Oxykörpers in Nitroderivat übergeführt, der Rückstand wird unter Aufspaltung der Benzolkerne oxydiert und gibt Oxalsäure. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure entsteht nicht Styphninsäure, welcher Umstand gegen die Annahme sprechen würde, daß die Biphenylbindung u. die Hydroxylgruppen symm. gestellt sind. — Das von MEYER und DESAMARI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2822; C. 1909. II. 599) beschriebene *Tetrabenzoat* (Krystalle aus Eg. vom F. 200°) ist schon vorher von SKRAUP (Monatshefte f. Chemie 10) dargestellt, aber nicht in die Nachschlageliteratur aufgenommen worden. — Beim Chlorieren des Biresorcins in Eg.-Lsg. wurde ein der bekannten Bromverbindung in der Zusammensetzung analoges *Dekachlorbiresorcin*, $\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}_4$, gewonnen. Die von BENEDIKT und JULIUS für das *Dekabrombiresorcin*, $\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}_4$, angenommene Formel eines Hexabrombiresorcinbroms, $\text{C}_{12}\text{Br}_6(\text{OBr})_4$, kann nicht richtig sein. Vielmehr muß man nach den ZINCKESchen Unterss. über die Pentahalogenverbb. der zweiwertigen Phenole schließen, daß die Dekahalogenverbb. als substituierte Bicyclohexene zu betrachten sind. Das oben erwähnte Dekachlorbiresorcin ist demgemäß als ein *Dekachlorbicyclohexylen-3,5-dion* von der Formel II. aufzufassen.

Von Methylierungsmitteln wurden Methyljodid u. Kaliumhydroxyd nur bei Biresorcin geprüft, Dimethylsulfat dagegen bei Biresorcin, Hexachlorbiresorcin, Hexabrombiresorcin und Hexanitrobiresorcin, von welchen Verbb. die drei erstgenannten sich vollständig methylieren lassen, während die Nitroverb. gar nicht

beeinflusst wird. Mit Diazomethan reagierte Hexanitrobiresorcin am energischsten, u. zwar unter B. eines neutralen Ä., während aus Hexachlor-, Hexabrombiresorcin und Biresorcin nur saure Äther erhalten wurden. — Wird ein nitrierter Äther in entgegengesetzter Richtung dargestellt, d. h. durch Nitrierung von neutralem Methoxybiresorcin, so ergibt sich nicht ein Hexanitro-, sondern ein Tetranitrobiresorcinäther; bei Ausföhrung einer Bromierung der Äthoxyverb. werden alle substituierbaren Wasserstoffatome ersetzt, und man erhält auch hier ein Hexabromderivat.

Experimenteller Teil. *Biresorcindimethyläther*, $C_{12}H_6(OH)_2(OCH_3)_2$; aus 1 Mol. Resorcin, aufgeschlämmt in Ä., mit ein wenig mehr als 4 Mol. Diazomethan; Blättchen (aus h. W.) mit $1\frac{1}{2}H_2O$; schm. wasserfrei bei 76° , wasserhaltig bei 67° . — *Biresorcintetramethyläther*, $C_{12}H_6(OCH_3)_4$; aus Biresorcin mit Methyljodid u. KOH oder mit Methylsulfat; tafelförmige Krystalle oder Nadeln (aus h. A.); F. 108° ; ll. in Ä., Aceton, Eg. u. Bzl. — *Nitroverb. aus Biresorcin und rauch. Salpetersäure*; rötlich gefärbt; ll.; verpufft bei ca. 230° ; vielleicht identisch mit dem *Hexanitrobiresorcin*; dieses verpufft in reinem Zustand bei 245° , ist ll. in A. und Ä., wl. in Bzl., beinahe unl. in Lg.; verhält sich wie eine S. und treibt CO_2 aus Carbonaten aus unter B. orangegefärbter Salze. Die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt; geht mit Zinn und Salzsäure in *Hexaaminobiresorcin* über; das Tetrahydrochlorid desselben, $C_{12}(NH_2)_6(OH)_4 \cdot 4HCl$, zers. sich bei $180-190^\circ$, ohne vorher zu schm.; wl. in A.; färbt sich an der Luft dunkel; Eisenchlorid färbt die Lsg. carminrot; reduziert Silbernitrat. — *Hexanitrobiresorcintetramethyläther*, $C_{12}(NO_2)_2(OCH_3)_4$; aus 1 Mol. Hexanitrobiresorcin u. 4 Mol. Diazomethan; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 208° ; verpufft bei schnellem Erhitzen; ll. in Bzl., wl. in Ä., unl. in W. — *Tetranitrobiresorcintetramethyläther*, $C_{12}H_2(NO_2)_4(OCH_3)_4$; aus dem Tetramethyläther mit rauch. Salpetersäure; Nadeln (aus Aceton); wird bei etwa 220° dunkel, hat keinen scharfen F. und verpufft nicht; l. in Essigester, swl. in W., A., Ä., Lg. und Bzl. — *Hexachlorbiresorcin*, $C_{12}Cl_6(OH)_4$; aus Biresorcin, aufgeschlämmt in CS_2 oder in Eg. mit Chlorgas; rosettenförmig angeordnete Krystalle (aus A.); F. 283° ; ll. in Ä., Eg., Aceton und Essigester, wl. in Chlf., unl. in Bzl. — *Tetraacetat*, $C_{12}Cl_6(OCOCH_3)_4$; Nadeln (aus A.); F. 229° ; ll. in Bzl. — *Dekachlorbiresorcin*, $C_{12}O_4Cl_{10}$ (II.); entsteht, wenn ein kräftiger Chlorstrom auf das nicht abgekühlte Gemenge von Eg. u. Biresorcin wirkt; Nadeln (aus Eg.); schm. unscharf zwischen 170 u. 177° ; ll. in Aceton, l. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., swl. in Lg.; ist im Gegensatz zur Bromverb. beständig u. spaltet auch beim Schm. kein Chlor ab. — *Hexachlorbiresorcindimethyläther*, $C_{12}Cl_6(OH)_2(OCH_3)_2$; aus 1 Mol. Hexachlorbiresorcin u. 4 Mol. Diazomethan; Krystalle (aus Lg.); F. 180° . — *Hexachlorbiresorcintetramethyläther*, $C_{12}Cl_6(OCH_3)_4$; mittels Dimethylsulfat dargestellt; Nadelchen (aus Eg.); sintert bei 185° , ist bei 220° geschm.; l. in Aceton, Bzl. und Essigester, swl. in A. und Ä. — *Hexabrombiresorcindimethyläther*, $C_{12}Br_6(OH)_2(OCH_3)_2$; aus 1 Mol. Hexabrombiresorcin u. 4 Mol. Diazomethan; Krystalle (aus Ä.); F. $194-196^\circ$; ll. in verd. Natronlauge. — *Hexabrombiresorcintetramethyläther*, $C_{12}Br_6(OCH_3)_4$; mit Dimethylsulfat dargestellt; kleine Nadelchen (aus Eg.); F. 211° ; ll. in Chlf., l. in Ä., Bzl. und Aceton, swl. in A. — *Hexabrombiresorcintetraäthyläther*, $C_{12}Br_6(OC_2H_5)_4$; aus Biresorcintetraäthyläther, gel. in Eg., mit überschüssigem Brom; Nadeln (aus Bzl.); F. 288° ; unl. in W., A. u. Ä. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 19. 20 SS. 12/3. 1915. [11/11. 1914.] Stockholm.)

BLOCH.

Karl Schaum, Karl Schaeling und Friedrich Klausung, *Über hylotropisomere Körperformen*. (Dritte Abhandlung.) (2. Abhandlung s. LIEBIGS ANN. 308. 18; C. 99. II. 578.) In den ersten Abhandlungen wurde versucht, eine Grenze zu ziehen zwischen physikalischer Isomerie (Polymorphismus) und chemischer Isomerie. Die Ergebnisse, welche an dem von ZINCKE entdeckten Beispiel für mono-

tropen Dimorphismus, dem *Benzophenon* erhalten wurden (s. auch Chem.-Ztg. 1914. 257; C. 1914. I. 1136), legten die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Stoff nicht um einen rein physikalisch-krystallographischen, sondern um einen „kryptochemischen“ Polymorphismus handele. Die Vff. haben jetzt die früher gezogenen Schlüsse durch Unterss. über die physikalischen Konstanten der Schmelzen und Lsgg. kontrolliert. Ferner waren die Bedingungen für das Entstehen der metastabilen Form aus Schmelzen und Lsgg. eingehender festzustellen, u. schließlich sollte versucht werden, die chemische Natur der vorliegenden Isomerie aufzuklären. Da die Verss. durch den Krieg unterbrochen worden sind, teilen die Vff. die bisherigen Ergebnisse mit. Das stabile, rhombische Benzophenon (höchster beobachteter Erstarrungspunkt $47,3^\circ$) wird mit α -Form, das metastabile, monokline Benzophenon (niedrigster beobachteter Erstarrungspunkt $23,5^\circ$) mit β -Form bezeichnet.

Experimenteller Teil. Die Arbeit bringt die Ergebnisse der physikalischen Messungen in Tabellen und Kurven, die im Referat nicht wiedergegeben werden können. Beständiges krystallisiertes β -Benzophenon wird erhalten, wenn man α -Benzophenon in zugeschmolzenen Gläsern auf 220° erhitzt und bei völliger Abwesenheit von α -Keimen langsam bis auf die Temp. von $\text{Ä.} + \text{CO}_2$ abkühlt. Höheres Erhitzen begünstigt B. und Beständigkeit der β -Form, führt aber zu merklicher Zers. und Bräunung der Schmelze. Die Messungen der Refraktion beider Formen bei verschiedenen Temperaturen beweisen die Verschiedenheit der α - und β -Schmelze. α -Benzophenon, $n_D^{70,5} = 1,57731$. β -Benzophenon, $n_D^{70,5} = 1,57620$. Auch die Messungen der inneren Reibung mit Hilfe der OSTWALDSchen Capillare ergaben die Verschiedenheit der beiden Schmelzen. Durch Messung der spektralen Absorption wird erwiesen, daß nicht nur die Schmelzen, sondern auch die Lsgg. von α - u. β -Benzophenon verschieden sind. Da die beobachteten Unterschiede in den Zahlenwerten für die α - u. β -Schmelzen, bzw. Lsgg. sehr klein sind, entsteht die Frage, ob diese Systeme nahezu die gleiche Zus. haben, oder ob die beiden Isomeren sich physikalisch außerordentlich nahe stehen. Ziemlich wahrscheinlich ist die Annahme, daß eine ähnliche Zus. beider Systeme dadurch bedingt ist, daß die α - und die β -Krystalle Mischkrystalle darstellen, sich in ihrer Zus. ziemlich nahe stehen und somit Schmelzen etc. von nicht sehr verschiedenem Konzentrationsverhältnis geben könnten.

Die Vff. haben dann versucht, das Temperaturkonzentrationsdiagramm der isomeren Formen zu ermitteln. Vorverss. ergaben, daß bei einem Zusatz von etwa 2,5% α -Form an bei der Krystallisation stets die α -Modifikation entsteht; blieb der Zusatz unter diesem Betrag, so wurde jedesmal die β -Modifikation erhalten. Bei der Ermittlung der Erstarrungskurve zeigte sich, daß der Erstarrungspunkt der verschiedenen β -Präparate variiert, weil wegen geringfügiger Unterschiede im Darstellungsverf. die Zus. der Schmelze nicht ganz identisch ist. Wenn auch kein eindeutiges Kurvenbild zu gewinnen ist, so beweist doch die Erhöhung des E. bei gesteigertem Zusatz von α -Form, daß sich aus der β -Schmelze Mischkrystalle abscheiden, die an α -Benzophenon reicher sind, als die mit ihnen koexistierende Schmelze. Zum Beweis für die Mischkrystallnatur der β -Form sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die „kritische Menge“ des zu ihrer Schmelze hinzugefügten α -Schmelzflusses, welche spontane stabile Krystallisation erzwingt, um so kleiner ist, je höher der E. der β -Form liegt. Offenbar enthalten die ganz beständigen β -Krystalle relativ wenig α -Molekeln, die ganz unbeständigen sind dagegen so stark in bezug auf α -Molekeln übersättigt, daß freiwillige „Umwandlung“ oder „Entmischung“ eintritt. Ermittlungen über die Bildungsbedingungen für die β -Krystalle führen zu dem Schluß, daß die Gleichgewichtslinie im Temperaturintervall zwischen ca. 47 und 295° dem (labilen?) β -Gebiet angehört. Bei

Lsgg. liegen die Verhältnisse bzgl. des Gleichgewichts und der Krystallisation ganz analog wie bei den Schmelzflüssen.

Alle bisher erhaltenen krystallisierten β -Präparate werden durch Berührung mit einem α -Keim, wie polarisationsmikroskopische u. a. Beobachtungen zeigen, schnell und glatt in die α -Form übergeführt. Für die beiden krystallisierten Phasen konnte kein spektroskopischer Unterschied gefunden werden, aber ihre Durchlässigkeit im Ultraviolett ist viel größer, als die der beiden Schmelzflüsse. Der Übergang Krystall \rightarrow Schmelze bedingt also eine viel größere spektrale Änderung, als die chemische Umwandlung α -Benzophenon \rightarrow β -Benzophenon. Bzgl. der chemischen Natur der Benzophenonisomerie könnte man am ehesten an Polymerie denken. Es wurde daher das spektrale Verhalten der Polymerie Acetaldehyd-Paraldehyd mit dem der beiden Benzophenonformen verglichen. Die Messungen zeigen, daß *Paraldehyd* im Ultraviolett viel durchlässiger ist, als *Acetaldehyd*. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß das durchlässigere β -Benzophenon der polymere, das α -Benzophenon der monomere Stoff sei. Dafür spricht das Ergebnis, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit beim Benzophenon, ebenso wie beim Acetaldehyd durch HCl katalytisch beschleunigt wird.

Analoge Verss., wie die am Benzophenon ausgeführten, wurden dann mit *p-Tolylphenylketon* angestellt, das ebenfalls zwei monotrope dimorphe Formen mit den FF. 55 und 52° besitzt. Das β -*p-Tolylphenylketon* entsteht aus α -*p-Tolylphenylketon* beim Erhitzen auf 225°. Die β -Krystalle sind sehr beständig. Die Umwandlungsgeschwindigkeit im krystallisierten Zustande ist sehr gering. Der viscosimetrische Vergleich beider Schmelzen beweist deren chemische Verschiedenheit. Die Vf. haben dann eine große Reihe von Körpern auf *Polymorphismus* untersucht. Man kann die Fälle von Monotropie je nach den Bedingungen für die B. der instabilen Formen in verschiedene Gruppen einteilen, für die folgende typische Beispiele gegeben werden. *1.3.4-Dinitrochlorbenzol* existiert in drei monotropen Formen. Aus der Schmelze krystallisiert zunächst die am wenigsten stabile Form; in diese wächst sofort an vielen Stellen gleichzeitig die nächst stabilere Form hinein. Diese bleibt monatelang unverändert und kann nur durch Impfen in die dritte stabile Form übergeführt werden. *Monochloressigsäure* liefert drei monotrope Formen. Aus der Schmelze krystallisiert stets die instabilste Form, die sich beliebig aufbewahren läßt. Die nächst stabilere Form ist nur durch kräftige Erschütterung, die stabile Form nur durch Impfen zu erhalten. *o-Azotoluol* liefert bei langsamer, erschütterungsfreier Unterkühlung zuweilen eine metastabile Form. Die B. der stabilen Form folgt sofort hinterher. *Hexachlorketodihydrobenzol* liefert bei schneller Unterkühlung und Anwendung von Druck eine metastabile Modifikation, der meist kleinere oder größere Konglomerate der stabilen Form eingelagert sind. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist bei Zimmertemperatur Null.

Die Vf. haben im ganzen 550 organische Verbb. untersucht. Hiervon waren 80 polymorph. Für folgende 57 Verbb. war der Polymorphismus bisher noch nicht angegeben: *Tetrabromkohlenstoff* (3 m, e), *Tetrachloracetonhydrat* (2 m), *Pinakon* (2 m), *Tetronal* (2 m), *Oxalsäuredimethylester* (2 m), *Monobromessigsäure* (2 m), *Monocyanessigsäure* (2 m), *Acetamid* (2 m), *Dichloracetamid* (2 m), *Glykolsäure* (2 m), *Maleinsäure* (2 m), *Bernsteinsäure* (2 m), *Bernsteinsäureanhydrid* (2 e), *Bernsteinsäureamid* (2 m), *Bernsteinsäureimid* (2 m), *Mesaconsäure* (2 m), *Methylharnstoff* (2 m), *Äthylharnstoff* (2 m), *Sulfoharnstoff* (2 m), *Phenylurethan* (2 m), *p-Dichlorbenzol* (2 m), *Hexachlorbenzol* (2 m), *1.2.4.6-Tetrobrombenzol* (2 m), *s-Trinitrobenzol* (2 m), *p-Nitrotoluol* (2 m), *m-Nitrobrombenzol* (2 m), *1.2.5-Trinitro-2-chlorbenzol* (2 m), *Dinitrobenzol* (2 m), *Orcin* (2 e), *2.4-Chlornitroanilin* (2 m), *m-Nitrodimethylanilin* (2 m), *Dinitrodimethylanilin* (2 m), *Nitrosodimethylanilin* (2 m), *3-Nitro-p-toluidin* (2 m),

Diazoaminobenzol (2 m), *Aminoazobenzol* (2 m), *o-Azotoluol* (2 m), *p-Azotoluol* (2 m), *Benzolazophenol* (2 m), *Aminobenzolazotoluol* (2 m), *Hydrazobenzol* (2 m), *Salicylsäure* (2 m), *Phthalid* (2 m), *o-Nitrobenzoesäure* (2 m), *p-Nitrobenzoesäure* (2 m), *o-Oxytoluylsäure* (2 m), *Brom- α -toluylsäure* (2 m), *o-Nitrophenylessigsäure* (2 m), *Phenylacetamid* (2 e), *Phenylbernsteinsäure* (2 m), *Diphenylessigsäure* (2 m), *Hydrozimtsäure* (2 m), *o-Nitrozimtsäureäthylester* (2 m), *Atropasäure* (2 m), *Benzhydrol* (2 m), *Isohydrobenzoin* (2 m), *Nitronaphthalin* (2 m).

Bemerkenswert ist, daß häufig größere Reihen ähnlich gebauter Verbb. Polymorphismus aufweisen. Polymorphismus fehlt anscheinend bei den nicht substituierten KW-Stoffen der Fettreihe. Von aromatischen KW-Stoffen ist nur Triphenylmethan polymorph. (LIEBIG'S Ann. 411. 161—95. 13/4. 1916. [18/8. 1915.] Gießen. Physikal. chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Robert Eder, *Über das Chrysarobin des Handels*. 2. Mitteilung. (Forts. von Arch. der Pharm. 253. 1; C. 1915. I. 537.) Vf. berichtet nunmehr über die Zerlegung des ursprünglichen Chrysarobins, wobei als Hauptprodd. die Anthranole der l. c. gefundenen Oxymethylanthrachinone erwartet werden konnten. Um diese leicht veränderlichen Anthranole fassen zu können, hat Vf. das ursprüngliche Chrysarobin zuerst der Acetylierung und der Benzoylierung unterworfen. Die Acetylierung wurde durch einstündiges Erhitzen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid, die Benzoylierung teils nach SCHOTTEN-BAUMANN in einer H-Atmosphäre, teils durch Erhitzen mit Benzoylchlorid allein ausgeführt. — Die Ergebnisse der Acetylierung des Chrysarobins waren folgende. Die aus Eg. krystallisierbare Fraktion des acetylierten Chrysarobins stellt ein Gemisch von ca. $\frac{1}{3}$ *Triacetylemodinanthranolmonomethyläther* und ca. $\frac{2}{3}$ *Triacetylchrysophansäureanthranol* dar. Aus 100 g Chrysarobin konnten ca. 36 g des Gemisches dieser beiden Acetate gewonnen werden. Aus der aus Eg. nicht krystallisierbaren Fraktion des acetylierten Chrysarobins ließ sich durch Behandlung mit anderen Lösungsmitteln direkt noch etwas *Diacetylemodinmonomethyläther* gewinnen. Nach der Oxydation und Verseifung wurden aus dieser Fraktion ferner 0,2% Emodin und ca. 10,8% methoxylhaltige Chrysophansäure, bestehend aus ca. $\frac{2}{3}$ Chrysophansäure und ca. $\frac{1}{3}$ Emodinmonomethyläther, erhalten. Letzterer Körper ist z. T. als solcher im Chrysarobin vorhanden, z. T. wohl bei der Oxydation und Verseifung aus dem nicht krystallisierbaren *Diacetyldehydroemodinanthranolmonomethyläther* entstanden. *Chrysophansäuremethyläther*, den O. HESSE aus der aus Eg. nicht krystallisierbaren Fraktion isoliert haben will, ist sicher nicht vorhanden. Auffallend ist, daß bei der Acetylierung des Chrysarobins nicht eine größere Menge von Triacetylchrysophansäureanthranol, resp. des Gemisches dieser Verb. mit Triacetylemodinanthranolmonomethyläther gefunden wurde, da bei dem l. c. beschriebenen Oxydationsvers. ca. 32% methoxylhaltige Chrysophansäure erhalten wurden.

Bei der Benzoylierung des Chrysarobins in einer H-Atmosphäre nach SCHOTTEN-BAUMANN konnten nur 2 krystallinische Prodd. in geringer Menge isoliert werden, nämlich *Dibenzoyldehydroemodinanthranolmonomethyläther* und *Dibenzoylemodinmonomethyläther*. Von der letzteren Verb. wurden aus den Benzoylierungsprodd. von 30 g Chrysarobin ca. 2,2 g, von ersterem ca. 1,5 g gewonnen. Tribenzoylderivate fehlten unter den Reaktionsprodd. völlig. — Bei zweistündigem Kochen des Chrysarobins mit Benzoylchlorid entstehen in überwiegender Menge harzige Prodd. An krystallisierten Verbb. konnten nur ca. 0,6 g *Dibenzoylemodinmonomethyläther* und ca. 2 g *Tribenzoylemodinanthranolmonomethyläther* gewonnen werden. Das Tribenzoylderivat des Chrysophansäureanthranols war nicht aufzufinden, anscheinend wird das letztere Anthranol durch sd. Benzoylchlorid völlig verharzt.

Chrysophansäure läßt sich durch Zn und Eg. nicht, wohl aber durch Sn und

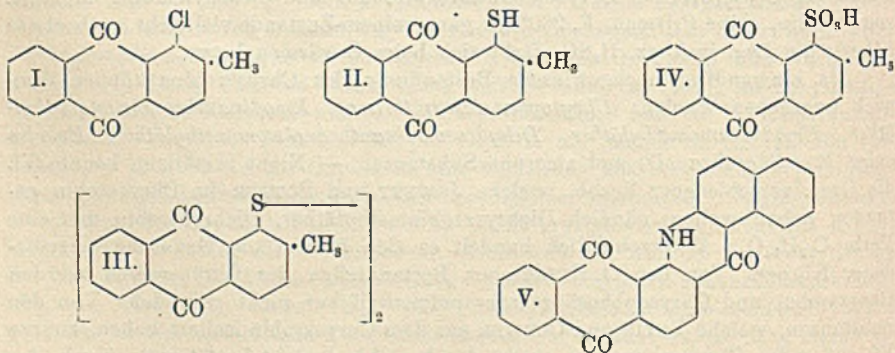
HCl zu *Chrysophansäureanthranol*, F. 204°, reduzieren. In verd. Natronlauge sind *Chrysophansäureanthranol* und *Emodinanthrolmonomethyläther* unl., in stärkerer Lauge lösen sie sich mit gelber Farbe, ersteres aber viel leichter als letzteres. Beim Schütteln der alkal. Lsgg. mit Luft gehen die beiden Anthranole in die beiden Anthrachinonderivate über, unter Rotfärbung der Lsgg. Beide Anthranole lösen sich in k. konz. H_2SO_4 , je nach der Konzentration mit gelber, bezw. orangegelber Farbe; beim längeren Stehen, oder rascher beim Erwärmen, wird die Lsg. des *Chrysophansäureanthranols* braun, diejenige des *Emodinanthranolmonomethyläthers* intensiv grün. Der *Dehydroemodinanthranolmonomethyläther* zeigt die gleiche Farbenrk., wie der *Emodinanthranolmonomethyläther*; auch die gelbe Lsg. des *Emodinanthranols* in H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen grün, jedoch ist die Farbe hier mehr olivgrün, bei den vorher erwähnten 2 Methyläthern mehr blaugrün. — *Triacetylemodinanthranolmonomethyläther*, F. 238—240°, zll. in h. Eg.; die Eg.- u. alkoh. Lsgg. zeigen bei starker Verdünnung intensiv hellblaue Fluoreszenz, konzentriertere Lsgg. sind gelb gefärbt und fluorescieren grünlichblau. — *Triacetylchrysophansäureanthranol*, F. 236—237°, verd. Eg.- und alkoh. Lsgg. fluorescieren blauviolett, konzentriertere Lsgg. sind gelb gefärbt und zeigen schwächere blaue Fluoreszenz. — Das *LIEBERMANNsche Chrysarobin* ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von *Chrysophansäureanthranol* und *Emodinanthranolmonomethyläther*. — *Diacetylemodinmonomethyläther*, F. 189—190°. — *Diacetylchrysophansäure*, F. 208°. — *Dibenzoylmodinmonomethyläther*, F. 232—234°, l. in A. zu etwa 1‰; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kirschrot. — *Dibenzoyldehydroemodinanthranolmonomethyläther*, F. 235—255° unter Schwärzung und Zers.; das früher angegebene Sintern bei ca. 182° wurde jetzt nicht mehr beobachtet. — *Tribenzoylmodinanthranolmonomethyläther*, F. 265—266°, sl. in Eg. und Aceton, zwl. in A.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen grün. — *Tribenzoylchrysophansäureanthranol*, $C_{30}H_{24}O_6$, aus *Chrysophansäureanthranol* und Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin, gelbe Prismen, F. 260° (in ganz reinem Zustande vielleicht noch etwas höher); die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braun.

Als einwandfrei nachgewiesene Bestandteile des Chrysarobins können demnach angesehen werden: *Chrysophansäureanthranol*, *Emodinanthranolmonomethyläther*, *Emodinmonomethyläther*, *Dehydroemodinanthranolmonomethyläther*, *Emodin* (oder *Emodinanthranol*?) und amorphe Substanzen. — Nicht bestätigen konnte Vf. die Ggw. verschiedener Verb., welche JOWETT und POTTER in Chrysarobin gefunden haben wollen, nämlich *Dichrysarobinmethyläther*, *Dichrysarobin* und eine Verb. $C_{17}H_{14}O_4$. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Gemische verschiedener Körper. Von den O. HESSESchen Bestandteilen des Chrysarobins wurden *Chrysarobol* und *Chrysophansäureanthranolmethyläther* nicht gefunden. Von den Substanzen, welche TUTIN und CLEWER aus dem Chrysarobin isoliert haben, konnte Vf. außer der *Chrysophansäure* einzig das *Ararobinol* nicht bestätigen. (Arch. der Pharm. 254. 1—33. 17/3. [12/1.] Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und Hans Bincer, *Über die 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure*. ULLMANN und VAN DER SCHALCK (LIEBIGs Ann. 388. 199; C. 1912. I. 1561) haben gezeigt, daß die *Anthrachinon-1-carbonsäure* in vorzüglicher Ausbeute nach der SANDMEYERSchen Rk. aus dem *1-Aminoanthrachinon* hergestellt werden kann. Die Vf. versuchten, diese Methode zur Gewinnung der *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* anzuwenden. Als Ausgangsmaterial diente das *1-Chlor-2-aminoanthrachinon*, das sich aber nur mit einer Ausbeute von 28,5% über das *Chloranthrachinonitril* in die *Carbonsäure* verwandeln ließ. Die schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß außer dem Nitril sich hochschm. Nebenprodd. bilden. Da diese Methode für die Gewinnung größerer Mengen der *Chloranthrachinoncarbon-*

säure nicht geeignet war, versuchten die Vff., die S. aus dem 1-Chlor-2-methylanthrachinon nach dem Verf. von ULLMANN und DASGUPTA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 553; C. 1914. I. 1083) darzustellen. Für das 1-Chlor-2-methylanthrachinon (I.) (vgl. HEPP, ULLENHUTH, RÖMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 709; C. 1913. I. 1345) geben die Vff. ein neues Darstellungsverf. an. Während nach den Literaturangaben (Bad. Anilin- u. Sodafabr., DRP. 216715; C. 1910. I. 213) das 2-Methylanthrachinon sowohl bei der direkten Chlorierung, als auch bei der Einw. von Sulfurylchlorid unter Druck in der Seitenkette chlorierte Prodd. liefert, erhielten die Vff. bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf das in Nitrobenzol gel. Methylanthrachinon in Gegenwart von J bei Wasserbadtemp. ein 1-Chlor-2-methylanthrachinon, dem ungefähr 6% 2- ω -Chlormethylanthrachinon beigemischt sind. Zur Reinigung wird das rohe 1-Chlor-2-methylanthrachinon durch Umsetzung mit alkoh. Kaliumsulfidlg. in das K-Salz des 2-Methyl-1-mercaptoanthrachinons (II.) und dieses durch Oxydation mit Luft in das 2,2'-Dimethyldianthrachinon-1,1'-disulfid (III.) übergeführt. Letzteres oxydiert man mit Salpetersäure zu der 2-Methylanthrachinon-1-sulfosäure (IV.) und gewinnt aus letzterer durch Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor reines 1-Chlor-2-methylanthrachinon. Für die weiteren Umsetzungen, insbesondere für die Darst. der Chloranthrachinoncarbonsäure, eignet sich das rohe Chlormethylanthrachinon. Zur Gewinnung der genannten S. wird das 1-Chlor-2-methylanthrachinon mittels Br in das 1-Chlor-2- ω -dibrommethylanthrachinon umgewandelt, dieses mit konz. H_2SO_4 zum 1-Chloranthrachinon-2-aldehyd verseift und letzterer in essigsaurer Lsg. durch $Na_2Cr_2O_7$ oxydiert. Durch Umsetzung der Chloranthrachinoncarbonsäure mit NH_3 unter Druck entsteht die von SCHOLL (Monatshefte f. Chemie 34. 1011; C. 1913. II. 1140) beschriebene 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure. Sehr leicht setzt sich die gechlorte S. mit aromatischen Aminen um.



1-Chloranthrachinon-2-nitril, $C_{14}H_8O_2Cl.CN$. Man diazotiert 1-Chlor-2-aminoanthrachinon in konz. H_2SO_4 mittels $NaNO_2$ und setzt das Diazoniumsalz in wss. Suspension mit einer 90° w. Kaliumkupfercyanürslg. um. Hellgelbes Krystallpulver aus Bzl. und Eg., F. 248,5° (korr.), unl. in Ä., A., Lg., zl. in h. Eg., Bzl., sl. in h. Nitrobenzol und Pyridin mit gelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe. — 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure, $C_{14}H_8O_2Cl.CO_2H$. Beim Kochen des Chloranthrachinonnitrils mit wss. H_2SO_4 (3 Vol.-Tle. konz. H_2SO_4 : 1 Vol.-Tl. W.) oder beim Kochen des 1-Chloranthrachinon-2-aldehyds mit entwässertem $Na_2Cr_2O_7$ und Eg. Hellgelbe Nadela aus A. oder Eg., F. 272° (korr.); fast unl. in Ä., Lg., Bzl., wl. in h. W., l. in sd. A. und sd. Eg., sowie in sd. Nitrobenzol; die Lsgg. sind schwach gelb gefärbt. — Erwärmt man 2-Methylanthrachinon mit J, Sulfurylchlorid und Nitrobenzol auf dem Wasserbade, so erhält man ein rohes, bei 154

bis 157° schm. Chlormethylantrachinon, dessen F. sich durch Umkrystallisieren aus A., Aceton und Eg. auf 164° treiben läßt. Die rohe Ochlorverb. (F. 152—157°) entwickelt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 130° Salzsäure, deren Menge einem Gehalt von 6% 2-*o*-Chlormethylantrachinon entspricht. Das reine 1-Chlor-2-methylantrachinon (I.) erhält man, wenn man das 2,2'-Dimethyldiantrachinon-1,1'-disulfid (s. u.) mit HNO_3 oxydiert, die wss., salpetersäurefreie Lsg. der Sulfosäure mit konz. HCl zum Sieden erhitzt und eine wss. Lsg. von $NaClO_3$ hinzufügt. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 171°; fast unl. in Ä. und k. A., l. in Aceton und Eg., ll. in sd. Bzl., Nitrobenzol und Pyridin; die Lsgg. sind gelb gefärbt. — 2,2'-Dimethyldiantrachinon-1,1'-disulfid (III.) (GATTERMANN, LIEBIGS Ann. 393. 156; C. 1913. I. 416). Man kocht rohes Chlormethylantrachinon mit Kaliumsulfid in 80%ig. A. und leitet durch die filtrierte, mit W. verd. Lsg. Luft. Gelbe Krystalle aus Toluol, F. 247°; unl. in Ä. und A., swl. in Eg., leichter l. in Bzl., sl. in der Wärme in Nitrobenzol und Pyridin; die Lsgg. sind rötlichgelb; l. in konz. H_2SO_4 mit gelblich-roter Farbe. — Methyläther des 1-Mercapto-2-methylantrachinons, $C_{16}H_{12}O_2S$. Man kocht das Disulfid mit alkoh. Natriumsulfidlg. bis zur fast vollständigen Lsg. und behandelt die Lsg. mit Alkali und Methylsulfat bei 60°. Orangefarbene Nadeln aus verd. A., F. 127° (korr.); zl. in Ä. und Lg., ll. in der Wärme in A. und Eg. mit rötlichgelber Farbe, sl. in Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit rötlichgelber Farbe, unl. in NaOH. — 2-Methylantrachinon-1-sulfosäure (IV.). Beim Aufkochen des Disulfids mit konz. HNO_3 . — Na-Salz, $Na \cdot C_{16}H_8O_2S$. Weiße Nadeln. — 2,2'-Dimethyl-1,1'-diantrachinonyl (SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1697; C. 1907. I. 1798), $C_{30}H_{18}O_4$. Aus 1-Chlor-2-methylantrachinon mittels Naturkupfer C in sd. Naphthalin neben Methylantrachinon. Bernsteinengelbe Nadeln aus o-Dichlorbenzol, Nadeln aus Toluol; die schwefelsaure Lsg. färbt sich mit etwas Cu grün. — 1-*p*-Toluolsulfamino-2-methylantrachinon, $C_{14}H_6O_2(CH_3) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen von rohem 1-Chlor-2-methylantrachinon mit *p*-Toluolsulfamid, K-Acetat und einer Spur Cu-Acetat in Nitrobenzol auf 190°. Gelbe Prismen aus Eg., F. 218° (korr.); fast unl. in Ä. und A., l. in Eg., Bzl. und Nitrobenzol mit schwach gelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Orange unter B. von Aminomethylantrachinon übergeht. — 1-Amino-2-methylantrachinon, $C_{15}H_{11}O_2N$. Beim Erwärmen der Toluolsulfaminoverb. mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Rote Krystalle aus Nitrobenzol, F. 205° (korr.); wl. in Ä., l. in A., Eg. u. Bzl. mit gelblicherer Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe, die beim Erwärmen dunkelroter wird. — 1-Anilino-2-methylantrachinon, $C_{14}H_6O_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus rohem 1-Chlor-2-methylantrachinon in sd. Anilin in Ggw. von K-Acetat und einer Spur Cu-Acetat. Rotviolette Nadeln aus Eg., F. 229,5° (korr.); fast unl. in Ä., wl. in A., leichter l. in Eg., ll. in Bzl.; die Lsgg. sind bläulichrot gefärbt. Die gelbe schwefelsaure Lsg. wird auf Zusatz von wenig W. rot. — 1-Phenoxy-2-methylantrachinon, $C_{14}H_6O_2(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. Beim Kochen von Chlormethylantrachinon mit K-Acetat, Cu-Acetat und Phenol. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 190° (korr.); fast unl. in Ä. und A., l. in Eg., ll. in Bzl. und Nitrobenzol mit citronengelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe. — 1-Chlor-2-*o*-dibrommethylantrachinon, $C_{14}H_6O_2Cl \cdot CHBr_2$ (HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, l. c.). Aus Chlormethylantrachinon und Br in Nitrobenzol bei 170—175°. Hellgelbe Nadeln aus Eg. Blättchen aus Bzl., F. 179° (korr.); fast unl. in Ä. und Lg., swl. in A., leichter l. in Eg., ll. in Bzl., sl. in h. Nitrobenzol; die Lsgg. sind gelb gefärbt. Die gelbe, schwefelsaure Lsg. spaltet beim Erwärmen auf 130° HBr und Br ab. — Wird die Bromierung des Chlormethylantrachinons bei niedrigerer Temp. ausgeführt, so erhält man nach wiederholtem Umkrystallisieren der Reaktionsprodd. aus Eg. und Bzl. in geringer Menge eine bei 185—186° (korr.) schm. Substanz, deren Analysenzahlen annähernd auf eine Monobromverb., $C_{16}H_8O_2ClBr$, stimmen. —

1-Chloranthrachinon-2-aldehyd, $C_{14}H_8O_2Cl \cdot CHO$. Beim Erhitzen von Chlordibrom-methylanthrachinon mit konz. H_2SO_4 auf 130—135°. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 198,5° (korr.); unl. in Ä. u. A., l. mit schwach gelber Farbe in Eg., Bzl. u. Toluol, sl. in h. Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{16}O_2N_2Cl$. Aus dem Aldehyd und Phenylhydrazin in sd. Eg. Rotviolette Nadeln aus Nitrobenzol, F. 269° (korr.; unter Zers.); unl. in Ä., fast unl. in A., swl. in Bzl. und Eg., l. in h. Nitrobenzol mit roter Farbe. — *Oxim*, $C_{16}H_8O_3NCl$. Aus dem Aldehyd in Eg. mittels einer Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin und K-Acetat in 50%ig. Essigsäure. Gelbe Blättchen aus Eg., schm. bei 232° (korr.) unter Zers.; wl. in Ä. und A., leichter l. in Bzl., l. in h. Eg. mit schwach gelber Farbe, l. in alkoh. NaOH mit roter Farbe. — *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäuremethylester*, $C_{14}H_8O_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Beim Kochen von Chloranthrachinoncarbonsäure mit Methylalkohol und konz. H_2SO_4 . Gelbe Blättchen aus Aceton, F. 161,5° (korr.); wl. in Ä., l. in Eg., sl. in Bzl. und Nitrobenzol mit schwach gelber Farbe. — *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure*, $C_{15}H_8O_4N$. Beim Erhitzen von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit konz. NH_3 und etwas Cu im Rohr auf 160—165°. — *1-Anilinoanthrachinon-2-carbonsäure*, $C_{21}H_{15}O_4N$ (SCHOLL, l. c.). Beim Kochen von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit K-Acetat, einer Spur Cu-Acetat und Anilin. Dunkelrote, rhombische Blättchen aus Eg., F. 296,5° (korr.); unl. in Ä., Bzl., wl. in A., leichter l. in Eg.; l. in sd. Nitrobenzol und Anilin mit blauvioletter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelrot umschlägt. Geht beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in das von ULLMANN u. OCHSNER (LIEBIGS Ann. 381. 6; C. 1911. II. 26) beschriebene *2,1-Anthrachinonacridon* über. — *1-β-Naphthylaminoanthrachinon-2-carbonsäure*, $C_{25}H_{15}O_4N$. Aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und β-Naphthylamin in sd. Amylalkohol in Ggw. von K-Acetat und einer Spur Cu-Acetat neben Anthrachinonnaphthacridon. Dunkelviolette Nadeln aus Eg., F. 261,5° (korr.); fast unl. in Ä. und Bzl., l. in A. und Eg.; ll. in w. Nitrobenzol mit blauroter Farbe; l. in stark verd. Alkalien mit blauer Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit grünblauer Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot umschlägt. — *Anthrachinonnaphthacridon*, *5',6'-Phthaloyl-3,4-naphthacridon* (V.). Beim Erwärmen einer Lsg. von Naphthylaminoanthrachinoncarbonsäure in Nitrobenzol mit Acetylchlorid auf 100—120°. Glänzende, hochrote Nadeln, F. 405°; zwl. in Nitrobenzol und Anilin, spurenweise l. in Pyridin, sonst unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 732—49. 8/4. [2/3.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Hans Fischer, *Zur Kenntnis des Phylloerythrins (Bilipurpurins)*. LÖBISCH u. FISCHLER (vgl. Monatshefte f. Chemie 24. 159; C. 1903. II. 581) erhielten aus Rindergalle eine Verb. von der Zus. $C_{32}H_{34}O_5N_4$, das *Bilipurpurin*, die sie für einen Gallenfarbstoff hielten. MARCHLEWSKI gewann (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 466; C. 1905. II. 1275) aus Faeces von Kühen das *Phylloerythrin* und bewies seine Identität mit dem Bilipurpurin. In Übereinstimmung mit MARCHLEWSKI hält Vf. das Bilipurpurin für ein *Chlorophyllderivat*. Die nochmalige Analyse des Originalpräparates von LÖBISCH u. FISCHLER ergab die Formel $C_{34}H_{36}N_4O_6$ als die wahrscheinlichste für den Farbstoff. Es konnte ein kristallisiertes Kupfersalz des Bilipurpurins hergestellt werden, ein Beweis, daß ein Chlorophyllderivat vorliegen muß, da der Gallenfarbstoff u. seine Derivate zur Komplexbildung mit Schwermetallen nicht befähigt sind. $(C_{34}H_{32}N_4CuO_{5.5})_2 + \frac{1}{2} Krystallpyridin$, nadelförmige Prismen. Außerdem wurde aus Schafkot das Phylloerythrin isoliert und in das Kupfersalz übergeführt. Die spektroskopische Unters. ergab Übereinstimmung mit dem Kupfersalz des Bilipurpurins. Xanthophyll aus dem Schafkot zu isolieren, ge-

lang nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 292—95. 15/1. 1916. [17/11. 1915.] *Physiol. Inst. der Univ. München.*) PFLÜCKE.

W. Plotnikow, *Kryoskopische Untersuchung der Säureadditionsverbindungen des Dimethylpyrons.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 1088; 40. 1238; C. 1909. I. 492). Die Methode beruht auf folgendem: Die Depression der S. in Bzl. sei $= D_1$; die von Dimethylpyron in Bzl. $= D_2$; die von Dimethylpyron + S. in Bzl. sei $= D_3$. Im Falle, wenn zwischen Dimethylpyron u. der S. keine Rk. stattfindet, wird $D_3 = D_1 + D_2$ sein. Verbindet sich dagegen die S. gänzlich mit Dimethylpyron, so wird die Depression $D_3 = D_2$ sein. Verbindet sich nur ein Teil der S. mit Dimethylpyron, so wird $D_3 >$ als D_2 sein. — Die mit Trichlor- u. Tribromessigsäure + Dimethylpyron in Bzl. ausgeführten kryoskopischen Bestat. ergaben folgendes: In Bzl.-Lsg. sind 3 Reihen von Komplexverbb. existenzfähig: 1. Verbb. von 1 Mol. Dimethylpyron u. 1 Mol. Trichlor- oder Tribromessigsäure; 2. Verbb. von 1 Mol. Dimethylpyron und 2 Mol. S.; Verbb. von 2 Mol. Dimethylpyron und 1 Mol. S. Die Verbb. der ersten Reihe sind fast ohne Zers. 1.; die der zweiten Reihe sind teilweise in Dimethylpyron und Verbb. vom Typus 1. dissoziiert; Verbb. der dritten Reihe sind in Lsg. weitgehend dissoziiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 730—37. 20/5. 1915. Physik.-chem. Lab. Polytechn. Inst. Kiew.) SCHÖNFELD.

R. Ciusa, *Untersuchungen über die Doebnersche Reaktion.* (Gazz. chim. ital. 46. I. 135—44. — C. 1915. I. 746. 747.) POSNER.

B. L. Vanzetti und V. Gazzabin, *Über die Bildungswärmen organischer Additionsverbindungen.* Die Vff. haben in einer früheren Arbeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 22. I. 103; C. 1913. I. 1417) die Verbindungswärme der Pikrinsäure mit chemisch neutralen Körpern bestimmt. Die vorliegende Arbeit behandelt die Bildungswärme der Pikrate einiger Basen der Pyridinreihe. Es sollten die Unterschiede festgestellt werden zwischen den Pikrinsäureverbb. der tertiären Amine vom Typus des Pyridins u. Chinolins u. den Pikrinsäureverbb. der entspr. hydrierten sekundären Basen (Piperidin, Tetrahydrochinolin), in denen der Stickstoff seinen aromatischen Charakter vollständig verloren hat. Die verwendeten Verbb. wurden sorgfältigst gereinigt. Die höchsten Werte für die Bildungswärme wurden, wie vorauszusehen, für das Piperidin im Vergleich zum Pyridin erhalten. Für Pyridin u. Chinolin wurden fast gleiche Werte erhalten; für letztere, als die etwas schwächere Base, etwas niedrigere Werte. Für Tetrahydrochinolin wurden, gegen alle Erwartung, sehr niedrige Werte erhalten, die noch kontrolliert werden müssen. Wegen der geringen Löslichkeit der Pikrate wurde die Verbindungswärme nicht nur aus der Differenz der Lösungswärmen des Pikrats und seiner Komponenten bestimmt, sondern vorzugsweise durch Mischung der Komponenten in gesättigter Lsg. des Pikrats bei Ggw. der festen Phase. Die Rk. ist fast momentan.

Pikrat des Pyridins, F. 164°. Mol. Verbindungswärme 13,84 Cal. — Pikrat des Piperidins, F. 151—152°. Mol. Verbindungswärme 20,56 Cal. — Pikrat des Chinolins, F. 204°. Mol. Verbindungswärme 13,2 Cal. — Pikrat des Tetrahydrochinolins, F. 141,5°. Mol. Verbindungswärme 9,9 Cal. (Gazz. chim. ital. 46. I. 145—51. 18/2. 1916. [10/11. 1915.] Padua. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

J. v. Braun, *Untersuchungen über Morphinumalkaloide. II.* (I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2312; C. 1914. II. 938.) Cyanmorphium u. Cyannorkodein eignen sich nicht für die Reduktion nach der PAAL-SKITASchen Methode. Man

kommt zum *Cyandihydronormorphin*, $C_{16}H_{16}O(N \cdot CN)(OH)_2$, u. *Cyandihydronorkodein*, $C_{16}H_{16}O(N \cdot CN)(O \cdot CH_2)(OH)$, u. von da zum *Dihydronormorphin*, $C_{16}H_{16}O(NH)(OH)_2$, u. *Dihydronorkodein*, $C_{16}H_{16}O(NH)(O \cdot CH_2)(OH)$, wenn man die früher beschriebenen Acetylderivate des Cyandihydronormorphins u. des Cyandihydronorkodeins stufenweise verseift; einfacher erhält man die Dihydrerivate durch Reduktion des Normorphins u. des Norkodeins durch Pd u. H. — *Cyandihydronorkodein*, $C_{16}H_{20}O_3N_2$. Bei kurzem Erwärmen des Cyanacetyldihydronorkodeins mit konz. HCl auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 214°. — *Cyandihydronormorphin*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$. Bei kurzem Erwärmen von Cyandiäcetyldihydronormorphin mit KOH in Ggw. von etwas A. Blättchen aus A., F. 291°; swl. in A. — *Dihydronorkodein*, $C_{17}H_{20}O_3N$. Aus Cyandihydronorkodein mittels 6%ig. HCl auf dem Wasserbade oder aus dem salzsauren Norkodein in W. mittels Pd u. H. Krystalle aus A., F. 194°; ll. in A. — *HCl-Salz*. F. 295°; ll. in W. — *PtCl₂-Salz*. Rote Nadeln aus W., schwärzt sich bei 235°; zers. sich bei 245°. — *Nitrosodihydronorkodein*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$. Krystalle, F. 198°. — *Dihydronormorphin*. Aus dem Cyandihydronormorphin mittels 6%ig. HCl oder aus dem Normorphinchlorhydrat mittels Pd und H. Nadeln, F. 267°; kaum l. in organischen Lösungsmitteln, etwas l. in h. W. unter geringer Zers. — *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{20}O_3NCl$. Nadeln, F. 303°. — *Pt-Salz*, $C_{22}H_{40}O_8N_2Cl_6Pt$. Hellgelbe Krystalle. — Das Dihydronormorphin ist in seiner narkotischen Wrkg. dem Dihydronormorphin fast äquivalent, besitzt aber zugleich stark antipyretische Eigenschaften. Das Dihydronorkodein ist nur ganz schwach physiologisch wirksam. — Im Cyanmorphin und Cyannorkodein lassen sich die alkoh. Hydroxyle durch Cl ersetzen. Das Chlorocyannorkodid, das man so in der Kodeinreihe erhält, läßt sich auch aus dem α -Chlorokodid durch Ersatz der N-Methylgruppe durch Cyan erhalten u. kann daher als α -Chlorocyannorkodid bezeichnet werden. Das mit der α -Verb. stereoisomere β -Chlorocyannorkodid wird auf analogem Wege aus β -Chlorokodid gewonnen; es ähnelt der α -Verb. bis auf den großen Unterschied in der optischen Aktivität und entsteht auch beim Erhitzen der α -Verb. über ihren F. Die Reaktionsfähigkeit des Chlors ist in den beiden Chlorverb. eine noch größere als in den basischen Ausgangssubstanzen. — *Chlorocyannormorphid*, $C_{16}H_{14}OCl(OH)(N \cdot CN)$. Aus Cyannormorphin und Thionylchlorid unter den von WIELAND und KAPPELMEIER (LIEBIGS Ann. 382. 336; C. 1911. II. 963) für das Morphin angegebenen Bedingungen. Pulver aus A., schwärzt sich von 240° an, zers. sich bei 300° vollständig; ll. in w. A. — *Diäthylaminocyannormorphid*, $C_{16}H_{18}O(OH)(N \cdot CN) \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus der Chlorverb. in Chlf. mittels Diäthylamin. Krystalle aus verd. A., F. 248°. — α -Chlorocyannorkodid, $C_{16}H_{14}OCl(N \cdot CN)(O \cdot CH_2)$. Aus Cyannorkodein und Thionylchlorid oder aus α -Chlorokodid in Chlf. mittels Bromcyan auf dem Wasserbade. Blättchen aus A. + wenig W., F. 187—188°; $[\alpha]_D^{20} = -390'$ (in Chlf.; c = 2,0). — β -Chlorocyannorkodid, $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$. Aus β -Chlorokodid in Chlf. mittels Bromcyan auf dem Wasserbade oder beim Erhitzen des α -Chlorocyannorkodids auf seinen F. Krystalle aus A., F. 197—198°; $[\alpha]_D^{20} = -97,5'$ (in Chlf.; c = 2,0). — *Diäthylaminocyannorkodid*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(O \cdot CH_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus dem α -Chlorocyannorkodid in Chlf. mittels Diäthylamin. Schm. bei 187—188°. — *PtCl₂-Salz*. Hellgelb, F. 248—250° (Zers.); etwas l. in W.

Bei der Einw. von Salpetersäure auf das Cyannorkodein entsteht das *2-Nitrocyannorkodein*, $O_2N \cdot C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(O \cdot CH_2)(OH)$. Die Stellung der Nitrogruppe ist dadurch bewiesen, daß das gleiche Nitrocyannorkodein entsteht, wenn man *2-Nitrokodein* acetyliert, in der *Acetylverb.*, $O_2N \cdot C_{16}H_{13}O(N \cdot CH_3)(O \cdot CH_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)$, das N-Methyl durch Cyan ersetzt und im *Nitroacetylcyanorkodein*, $O_2N \cdot C_{16}H_{13}O(N \cdot CN)(O \cdot CH_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)$, die Acetylgruppe wieder durch gemäßigte Verseifung entfernt. Verseift man energischer, so erhält man das *Nitronorkodein*, $O_2N \cdot C_{16}H_{13}O(NH)(O \cdot CH_2)(OH)$, das durch direkte Nitrierung des Norkodeins nicht gewonnen

werden kann, da das Molekül dabei anscheinend tiefgreifend zerstört wird. Das durch Reduktion des Nitrocyannorkodeins entstehende *2-Aminocyannorkodein*, $H_2N \cdot C_{16}H_{16}O(N \cdot CN)(O \cdot CH_2)(O \cdot CO \cdot CH_2)$, ist auffallenderweise pharmakologisch indifferent. Chemisch ist es sehr veränderlich, indem schon beim kurzen Erwärmen mit verd. SS. die in W. wl. Aminoverb. in ein ll. Prod. übergeht. Die geringe Beständigkeit hängt mit der Ggw. der Cyangruppe am Stickstoff zusammen. Das gleiche gilt für das Cyannormorphin, das im Vergleich zum Morphin eine größere Empfindlichkeit gegen Alkalien besitzt. Im Gegensatz zu dem Aminocyannorkodein ist das durch Reduktion des Nitronorkodeins gewonnene *Aminonorkodein*, $H_2N \cdot C_{16}H_{16}O \cdot (NH)(O \cdot CH_2)(OH)$, gegen SS. sehr beständig; das gleiche scheint bei dem 2-Aminokodein der Fall zu sein. — *Nitroacetylkodein*, $C_{20}H_{22}O_6N_2$. Aus Nitrokodein und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., F. 203°; wl. in A. — *Nitroacetylcyanmorkodein*, $C_{20}H_{19}O_6N_3$. Aus der Acetylverb. in Chlf. mittels Bromcyan auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., F. 222°; wl. in h. A. — *Nitrocyannorkodein*, $C_{18}H_{17}O_5N_8$. Bei 5-minuteulänglichem Erwärmen der ebenbeschriebenen Cyanverb. mit rauchender HCl auf dem Wasserbade oder aus Cyanmorkodein in Eg. mittels HNO_3 . Krystalle aus A., F. 238°. — *Nitronorkodein*, $C_{17}H_{16}O_6N_3$. Aus Nitrocyannorkodein mittels 6%ig. HCl auf dem Wasserbade. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 185°. — *PtCl₄-Salz*, $C_8H_{38}O_{10}N_4Cl_4Pt$. Färbt sich von 230° an dunkel, ist bei 275° ganz zers., kaum l. in W. — *Acetylverb.*, F. 251°; kaum l. in A. und Ä. — *Nitrosoverb.*, $C_{17}H_{17}O_6N_3$, F. 236°; swl. in Alkohol. — *Aminocyannorkodein*, $C_{18}H_{16}O_5N_8$. Aus dem Nitrocyannorkodein mittels $SnCl_2 +$ konz. HCl. Nadeln, F. 288°; geht bei längerem Erwärmen mit HCl auf dem Wasserbade in ein in Alkalien l. Amin, vermutlich unter Sprengung des Oxydringes im Morphinmolekül, über. Dieselbe Sprengung findet auch beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade statt. — *HCl-Salz*, $C_{18}H_{20}O_3N_3Cl$. Krystalle, schm. nicht bis 300°. — *PtCl₄-Salz*. Gelb, schm. nicht bis 300°; unlöslich. — *Aminonorkodein*, $C_{17}H_{20}O_3N_2$. Aus Nitronorkodein mittels $SnCl_2$ u. HCl. Krystalle aus A., F. 221°; ll. in W. mit alkal. Rk., sl. in Chlf., etwas weniger l. in A.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. — *HCl-Salz*. Schwärzt sich von 235° an, sl. in W. — *PtCl₄-Salz*. Blättchen. — *Triacetylderivat*, $C_{23}H_{26}O_6N_2$. Aus Aminonorkodein u. Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A., F. 160–162°; sl. in Chlf., weniger l. in A. — *Norkodylhydrazin*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot NH_2)(O \cdot CH_2)(OH)$. Aus Nitrosnorkodein in Essigsäure mittels Zinkstaub bei 45–50°. Krystalle aus A., F. 174°; etwas l. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +136^\circ$ (in Chloroform; 0,3084 g Substanz in 10 ccm Lsg.); reduziert in der Wärme FEHLINGSche Lösung. — *HCl-Salz*, $C_{17}H_{21}O_3N_2Cl + 2H_2O$. Krystalle, schmilzt wasserhaltig bei 135°, wasserfrei bei 182–185°; swl., $[\alpha]_D^{20} = +116^\circ$ (in A.; 0,2932 g Substanz in 10 ccm Lsg.). — *Tetrazon aus Norkodylhydrazin*, $C_8H_8O_6N_4$. Aus dem Hydrazin in Chlf. mittels HgO. Wird durch Fällen der Chlf.-Lsg. mit Ä. gereinigt; F. 232°; gibt beim Erwärmen mit verd. HCl salzsaures Norkodein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 750–63. 8/4. [23/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Carl Th. Mörner, *Über aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltene Verbindungen*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 175; C. 1915. II. 663.) Bei der Behandlung von *Serumeiweiß*, *Hühnereiweiß*, *Casein*, *Ovomucoid*, *Hämoglobin* und *Keratin* mit konz. HNO_3 wurden aus den Reaktionsprodd. *Oxalsäure*, *p-Nitrobenzoesäure*, *Benzoesäure*, *Terephthal-säure* und *Trinitrophenol* isoliert. Die durchschnittliche Ausbeute an wasserfreier *Oxalsäure* machte ca. 30% aus. Verss. über die Resistenz der Oxalsäure bei Einw. von HNO_3 ergaben, daß Oxalsäure bei gewöhnlicher Temp. auch von stärkster HNO_3 nicht, dagegen bei Erwärmung relativ schnell von 60%iger oder

stärkerer S. zersetzt wird. Der wesentliche Ursprung der aus Proteinstoffen erhaltenen, reichlichen Oxalsäuremenge ist nach eingehenden Verss. des Vf. in sämtliche, gegenwärtig bekannte primären Hydrolysenprodd. zu verlegen. — Bei der Isolierung der *p*-Nitrobenzoesäure erwies sich die Überführung der S. in das Mg-Salz als ein bequemes Trennungsmittel. Der Ursprung der aus Proteinstoffen erhältlichen *p*-Nitrobenzoesäure ist nach Ansicht des Vf. in dem *Phenylalanin* zu erblicken. Der Nachweis von *p*-Nitrobenzoesäure mit Hilfe des Mg-Verfahrens unter den Reaktionsprodd. bei der Salpetersäurebehandlung eines Proteinstoffes wird als Indicator der Ggw. von *Phenylalanin* empfohlen. — Die aus Proteinstoff gebildete *Pikrinsäure* kann vom *Tyrosin* und *Phenylalanin* und zu einem geringeren Teil auch von *Tryptophan* herrühren. — *Löslichkeit der p-Nitrobenzoesäure in organischen Lösungsmitteln*: reichlich l. in Aceton, A., Pyridin, Ä., Eg.; unl. in Bzl., Kohlentetrachlorid, Ligroin und PAe. Löslichkeit in Äthylacetat bei $+17^{\circ}$ C 2,8:100; in W. bei $+17^{\circ}$ 0,013:100; beim Kochen ca. 1:300; bei $+17^{\circ}$ in 20%iger HNO_3 0,033:100; in 30%iger 0,039:100, 60%iger HNO_3 0,085:100; *Mg-Salz der p-Nitrobenzoesäure*, schwach gelbe rhomboedrische Tafeln, krystallisiert mit 8 Mol. W., die sich bis auf $\frac{1}{2}$ Molekül W. durch Erhitzen auf 150° entfernen lassen. — Das *Mg-Salz der Terephthalsäure*, Prismen oder hexagonale Tafeln, ist bedeutend schwerer l. in warmem als in k. W., ähnlich dem Ca-Salz der Citronensäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 263—309. 23/11. [25/9.] 1915.)

PFLÜCKE.

Physiologische Chemie.

J. R. Katz, *Micellen sind zur Erklärung der unkomplizierten Quellung überflüssig*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. S. 210) teilt Vf. weitere Verss. über die Quellung mit. Hierbei sind Körper, bei denen das Bild der Quellung durch sekundäre Komplikationen getrübt wird, möglichst zu vermeiden. Fast allen reinen Substanzen der physiologischen Chemie ist eine Quellung von diesem einfachsten Typus eigen. Verss. an solchen Körpern zeigten, daß die Annahme, die quellbaren Körper seien aus Micellen aufgebaut und besäßen eine besondere Molekularstruktur, die von denen anderer fester Körper verschieden sei, die Erscheinung der Quellung nicht einwandfrei erklärt. Die Quellung zeigt nämlich sowohl in ihren qualitativen als auch in ihren quantitativen Gesetzen eine so weitgehende Analogie zu der Erscheinung der Mischung, daß die Zurückführung der Quellung auf die B. einer festen Lsg. von W. im quellbaren Körper eine viel einfachere und naheliegendere Erklärung gibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 255—87. 15/1. 1916. [9/9. 1915.] Chem. Lab. der Univ. Amsterdam, Abt. Prof. A. SMITS.)

PFLÜCKE.

B. Kobert, *Über das Verhalten der Adstringenzen zu roten Blutkörperchen*. Die Einw. von Adstringenzen auf rote Blutkörper bekundet sich zunächst darin, wie zuerst ROBERTS u. BOETTCHER u. a. für Galläpfeltannin gefunden haben, daß die vorauszusetzende Membran deutlich sichtbar wird. Vf. nimmt hier, wie bei der Gerbung des Leders, in erster Reihe eine Adsorption an, die dann in beiden Fällen und aus gleicher Ursache auch zu chemischer Rk. führen kann. Bei Annahme der Identität der Vorgänge ergab sich der Vers., ob nicht der Gehalt an Gerbstoff statt, wie bisher, mit Hautpulver, besser mit den durch die Gleichmäßigkeit der Oberfläche überlegenen Blutkörperchen zu bestimmen wäre. Es zeigte sich, daß alle Gerbstoffe von Blutkörperchen adsorbiert werden, und daß die mehr oder weniger weitgehende Agglutination einer bestimmten Menge von Blutkörpern oder die eben vollständige Entfernung des Gerbstoffs aus der Lsg. durch eine solche

die quantitative Best. eines bestimmten Gerbstoffs, vor allem aber nach Vfs. Meinung die Bewertung der verschiedenartigen Gerbstoffe ermöglicht.

Bzgl. der Methode ist das Wesentliche bereits früher (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 470; C. 1915. I. 402) mitgeteilt. Zu ergänzen ist, daß jetzt für quantitative Bestat. ausschließlich einmal gewaschene Hammelblutkörperchen verwendet werden, obwohl oder weil sie am unempfindlichsten sind. Wo NaCl-Lsg. nicht verwendbar ist, wie bei Ag- und Pb-Salzen, erfolgt die Behandlung in isotonischer Traubenzuckerlösung. Für die Beurteilung der Wrkg. kann der Grenzwert in dreierlei Art ermittelt werden: a) Augengrenze; es wird nur durch das Auge festgestellt, bis zu welchem Gläschen die völlige Zusammenballung der Blutkörperchen deutlich wahrnehmbar ist. — b) Filtergrenze; es wird durch ein bzgl. Größe, Konsistenz und Dicke stets gleiches Filter (Filter 598 von SCHLEICHER u. SCHÜLL von 7 cm Durchmesser wurde am passendsten befunden) filtriert und festgestellt, bis zu welchem Gläschen das Filtrat völlig durchsichtig und hell ist. — c) Reaktionsgrenze, festgestellt durch Prüfung des bei b) erhaltenen Filtrats auf Gerbstoff mittels FeCl₃ und anderer Reagenzien. — Die drei Proben stimmen in den Ergebnissen nicht völlig überein, Vf. sieht als ausschlaggebend die Filtergrenze an, deren Ergebnisse zwischen denen der beiden anderen liegen.

Es wurden zahlreiche pflanzliche Extrakte und reine Adstringenzen und Gerbstoffe organischer und anorganischer Natur in dieser Weise untersucht und nach ihrer so ermittelten Wirkungsstärke in 8 Klassen geteilt — Stärke 1:100, 1:500, 1:1000, 1:5000, 1:10000, 1:25000, 1:100000, 1:>100000. Von den Einzelergebnissen sei hervorgehoben, daß die bisherige Bevorzugung des Galläpfeltannins in der praktischen Medizin für innere Zwecke sich als ganz ungerechtfertigt zeigte, da einige andere Pflanzenstoffe wesentlich stärker wirkten. *Chromformiat* und *Cuprisalze* übertreffen alle pflanzlichen und die künstlichen Gerbstoffe an Stärke bei weitem.

In einem Anhang werden die folgenden Gegenstände kurz behandelt: 1. Über die beiden Gruppen der Gerbstoffe, über Phlobaphene und Blume (Einteilung nach PROCTER). — 2. Die Einteilung der Tannoide nach KUNZ-KRAUSE. — 3. Über Mangroverinden. — 4. Über Gerbextrakte mit Tabellen über den Gerbgehalt der wichtigsten Extrakte und Gerbdrogen nach LAUFFMANN. (Sitzungsber. u. Abhdlgn. der naturforsch. Gesellsch. zu Rostock. Neue Folge. 6. Sep. v. Vf. 32 Seiten. 1/4. [11/12. 1915*.]) SPIEGEL.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Problemen der Biologie und Kolloidchemie. (Mit besonderer Berücksichtigung der Blutgerinnungsfrage.) VI. Über den physikalischen Fibrinausscheidungs-, bzw. Gelbierungsmodus in natürlichen und künstlichen Gerinnungsflüssigkeiten.* (V. vgl. Biochem. Ztschr. 65. 311; C. 1914. II. 1200. — Ferner Seite 714.) Die von SCHIMMELBUSCH zuerst gemachte Beobachtung, daß Fibrin im gerinnenden Blute in Form krystallähnlicher Nadelchen erscheinen kann, und daß diese durch Anreihung der Länge nach die Fibrinfäden aufbauen können, wird bestätigt. Gleiches gilt auch für die anscheinend spontane Fibrinausscheidung, bzw. Gelbierung im Fluoridplasma, sowie für die unter Einfluß verschiedener Reagenzien im fluorierten Säugetier- und Vogelblutplasma, in den nach HAMMARSTEN hergestellten künstlichen Gerinnungsflüssigkeiten und in den künstlichen Fibrinalkalihydrosolen zu erzeugende Fibrinausscheidung oder Gelbierung. Nicht richtig ist die Angabe von SCHIMMELBUSCH, daß die Ausscheidung stets in Form solcher Nadelchen erfolge. — Die erste Andeutung einer Ausscheidung gibt sich in der Regel kund in Form länglicher Ultramikronen, denen das Krystallähnliche abgeht; dann erscheint das Fibrin in Form kleinerer oder größerer krystallähnlicher Nadelchen, die entweder aus jenen Elementen durch

Aufbau hervorgehen oder durch ein unnachspürliches „Wachsen“ dieser oder der feineren Nadelchen entstehen, oder aber sofort als solche ausgeschieden werden; schließlich werden aus diesen „Fibrinformelementen“ die bekannten typischen Fibrinfäden aufgebaut, die aber außerdem unmittelbar als solche fix und fertig zur Ausscheidung gelangen können. Man könnte diese Fäden als die ausgebildete Grundform, die länglichen Ultramikronen und Mikronen als unausgebildete Entwicklungsstadien der Gelbildung bezeichnen. Treten dem Vorgang des Fädchenaufbaues irgendwelche hindernde Bedingungen in den Weg, so bleibt die Gelbildung etwa auf einer unausgebildeten Entwicklungsstufe stehen, und man bekommt nadelförmige Elemente als Endresultat der Gelbildung, bzw. „Gerinnung“ zu Gesicht, wie gelegentlich auch in pathologischem Material.

Die Fibrinfäden können sich in allerhand Weise anordnen und zur B. von spinnwebartigen Maschen und Netzen, von größeren und feineren Fäden, von Fasern, Strängen, Bündern, Häuten, bzw. Membranen, Röhren, Blasen, Schollen, Flocken, Gallerten, Kuchen usw. Veranlassung geben, je nach den Umständen, unter denen die Ausscheidung stattfindet. Alle diese morphologisch scheinbar verschiedenen „Gerinnungsformen“ des Fibrins besitzen im Grunde dieselbe Struktur und Entwicklungsgeschichte, da sie eben sämtlich aus einer Unmasse von länglichen Mikronen und Ultramikronen aufgebaut sind. Jedes Gelfibrin, in welcher Form es auch erscheinen mag, besitzt somit einen einheitlichen strukturellen Bau. Hierin ist eine Bestätigung der früher vom Vf. ausgesprochenen Ansichten zu erblicken, daß Fibrin bei der „Gerinnung“ nicht aus einem anderen Eiweißkörper gebildet wird, sondern präformiert war, daß also auch eine vermeintliche Fermentwirkung mit der Fibrin-, bzw. Blutgerinnung nichts zu tun hat. (Biochem. Zeitschr. 73. 370—427. 4/4. 1916. [14/12. 1915.] Groningen. Physiolog. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

E. Hekma, *Über Fibrin und seine Beziehung zu einigen Problemen der Biologie und Kolloidchemie. (Mit besonderer Berücksichtigung der Blutgerinnungsfrage.) VII. Über die Ähnlichkeit der Fibrinausscheidungsvorgänge mit einem Krystallisationsprozeß einerseits und einem kolloidalen Ausfällungsprozeß andererseits, sowie über die Natur der Fibringerinnung überhaupt.* (Vl. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Gründe, zum Teil auf neuen Beobachtungen fußend, angeführt, die für u. wider die Analogie des Vorganges bei der Ausscheidung von Fibrin aus verschiedenartigen Lsgg. und unter verschiedenen Bedingungen mit einem Krystallisationsvorgang sprechen. Eine besondere Rolle spielt dabei die Tatsache, daß aus von Blutformelementen freien Alkalilsgg. das Fibrin unter Umständen durch Zusatz von W. zur Abscheidung gebracht werden kann. Das Auftreten der verschiedenen Formen ließe sich unter einen einheitlichen Gesichtspunkt mit folgender Annahme bringen: „Die Fibringerinnung, bzw. die Gerinnung, bzw. die Gelbildung in natürlichen und künstlichen Fibrinalkalidrosolen läßt sich als ein in zwei Phasen verlaufender Vorgang betrachten. Die erste Phase, die Ausscheidung des Fibrins, besteht in dem Übergang dieses Eiweißkörpers aus dem Alkalidrosol in den einfachen Hydrosolzstand, bzw. aus dem Emulsions- in den „wahren“ Suspensionszustand, bzw. aus einem dispersen System mit fl. dispersen Phasen in ein disperses System mit fester (bzw. halbfester) disperser Phase. Bei diesem Übergang erscheinen die Fibrinteilchen zunächst in der Form von kaum wahrnehmbaren, länglichen Ultramikronen, indem nach und nach auch etwas größere längliche Ultramikronen, wie längliche Mikronen in Nadelform u. unter Umständen von Fädchenform, zur Ausscheidung gelangen. Die zweite Phase besteht darin, daß die länglichen Ultramikronen und nadelförmigen Mikronen sich durch ein Sich-an- u. -gegenseinanderreihen der Länge nach, sowie durch Anlagerung von zuvor unsichtbaren Fibrin-

molekülkomplexen zu größeren nadelförmigen Mikronen u. schließlich zu richtigen Fäden aus- u. aufbauen. — Die Tatsache, daß das Fibrin unmittelbar in Form von größeren nadelförmigen, sowie von fädchenförmigen Gebilden zur Ausscheidung gelangen kann, wäre darauf zurückzuführen, daß die beiden erwähnten Phasen (Ausscheidung von Fibrin in länglichen Ultramikronen und feinen Mikronen u. die Aus- u. Aufbauerscheinungen) zeitlich zusammentreffen.“ Das nächste Endresultat, falls nicht hindernde Bedingungen vorliegen, sei also stets die B. der bekannten typischen Fibrinfäden, die dann schließlich, je nach den Umständen sich anordnend, zur B. des Gelfibrins, bezw. des Gerinnsels Anlaß geben.

Es bleibt, wenn man diese Erklärung annehmen will, die Frage nach der Natur der Fibrinalkalihydrosol, der Systeme mit fl. disperser Phase, bezw. der „Emulsionen“ zu lösen. Es muß also zunächst die Frage nach der Natur der „kolloiden Lsgg.“ des Eiweißkörpers Fibrin geklärt werden. Vorläufig führt Vf. einige Gründe an, die gegen die Auffassung des Fibrinalkalihydrosols als einer wahren Lsg. u. für die einer wahren Emulsion sprechen sollen. (Biochem. Ztschr. 73. 428—53. 4/4. [5/1.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

R. O. Neumann, *Über das Verhalten von strohmehlhaltigem Brot, Kriegsbrot, Blutbrot und anderem Brot im menschlichen Körper.* Es wird über Stoffwechsellervers. berichtet, aus denen über die Eiweißverwertung im Kot und Urin, über Fettverdauung, Asche, Rohfaser-, sowie Celluloseverdauung, Brennwert und Bekömmlichkeit Aufschlüsse gewonnen werden sollten. Zum Vers. gelangten Brote aus Weizenmehl, aus Roggenmehl oder Roggen- und Weizenmehl mit Zusatz von Strohmehl oder Kartoffelmehl; ferner Schrot- oder Kleiebrote (Kommisbrot), Blutbrot (Blockbrot oder Globulinbrot), Pumpernickel u. sogen. „Cölner Brot“, welches lediglich aus Mais (50%), Gerste (30%) und Reis (20%) besteht. Die Vers. stellte Vf. an sich selbst an. Aus den Ergebnissen sei hervorgehoben, daß es ihm gelang, sich mit 60,7 g Eiweiß, 88,4 g Fett u. 242,2 g Kohlenhydraten = 2083,9 Cal. pro Tag 60 Tage lang nahezu im Stickstoffgleichgewicht zu halten. Das Urteil über das Strohbroten lautet außerordentlich ungünstig. Abgesehen von der mangelhaften Backfähigkeit, schlechten Geschmack und geringer Verwertung im Organismus, führte es auch zu starken Darmreizungen. Auch das Blutbrot wird im Organismus nicht entsprechend seiner chemischen Zus. ausgenutzt. Es rangiert — mit Ausnahme in der Stickstoffbilanz — mit dem H-Brot (Schwarzbroten) u. dem Schrotbrot, steht aber dem Kommisbrot nach. Das Cölnerbrot ist ein beachtenswerter Brotersatz. Das K-Brot und das Kommisbrot genügt allen billigen Anforderungen. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 51. 242—69. April. Bonn. Hygien. Inst.) BORINSKI.

Carl Stern, *Über die Ausscheidung des Salvarsans nach intravenöser Injektion konzentrierter Lösungen.* Die Ausscheidung des Salvarsans erfolgt nach der Anwendung konz. Lsgg., in Form der Injektionen, erheblich langsamer als nach der Infusion verd. Lsgg. Da nicht so sehr die Dauer der Arsenrestausscheidung für den Heilerfolg in Betracht kommt, als der Umstand, wie lange das Salvarsan als Ganzes im Körper verbleibt, so geht aus diesem Befunde die Überlegenheit der konz. Lsg. gegenüber der verd. hervor. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 416—18. 6/4. Düsseldorf. Akad. Klinik f. Hautkrankheiten.) BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

D. Vitali, *Über die Sterilisation von Wasser mit ultravioletten Licht.* Besprechung einschläglicher Verff. (Giorn. Farm. Chim. 64. 246—48. Juni 1915.) GRIMME.

J. Zadek, *Massenvergiftung durch Einatmen salpetrigsaurer Dämpfe (Nitrit-intoxikationen)*. Salpetrige S., welche sich anlässlich eines Brandes in großer Menge entwickelte, führte zu einer Reihe schwerer Erkrankungen. Die Symptome u. der Krankheitsverlauf werden geschildert. Die Wrkgg., welche die salpetrige S. ausübt, bestehen in der örtlichen Reizwirkung auf die Schleimbäute, ferner in der lähmenden Wrkg. auf das Gefäßsystem und dadurch bedingter Gefäßerweiterung, die zu starker Herabsetzung des Blutdruckes führt. Außerdem findet eine Beeinflussung des Zentralnervensystems mit den Kennzeichen der Narkose u. besonderen Lähmung der Gefäßnervenzentren statt, und schließlich stellen die Nitrite starke Blutgifte dar, indem sie das Oxyhämoglobin in Methämoglobin überführen. Bezüglich der Therapie wird gesagt, daß Sauerstoffinhalationen zwecklos sind. Empfohlen werden Abführmittel, Magen- und Darmspülungen, kräftige Hautreizmittel, Adrenalinastrophanthininjektionen und größere Dosen von NaHCO_3 . (Berl. klin. Wchschr. 53. 246—50. 6/3. Neuköln. Innere Abt. d. städt. Krankenhauses.)

BORINSKI.

L. A. Rogers, *Fermentierte Milch*. Vf. bespricht zusammenfassend zum Zwecke der Belehrung für dabei interessierte Personen die verschiedenen Arten fermentierter Milch, wie Buttermilch, Yoghurt, Kefir, Kumys, deren diätetischen u. Nährwert, die Bakterien, die die verschiedenen Gärungen der Milch erzeugen, die Darst. der verschiedenen Arten fermentierter Milch und andere damit zusammenhängende Fragen. (U. S. Dep. of Agric. Bulletin Nr. 319. 10/1. Washington, D. C. Sep. v. Vf. 30 S.)

RÜHLE.

G. Benz, *Zusammensetzung und Geldwert von Milchdauerwaren*. Angabe der Zus. von 20 solchen Proben (kondensierte Milch, Trockenmilch) und darauf begründete Berechnung deren Preiswürdigkeit. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 70—72. 15/3. [8/3.] Heilbronn. Chem.-techn. Lab. u. städt. Unters.-Amt.)

RÜHLE.

A. Jonscher und M. Groneberg, *Das Vorkommen von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Ameisensäure in Kognakerzeugnissen des Handels, sowie deren praktische Beseitigung*. Der Gehalt an freier Schwefelsäure in 2 verschiedenen Kognakverschnitten des Handels konnte auf Gehalt an freier SO_2 des Brennweines zurückgeführt werden, die beim Brennen in den Raubbrand und aus diesem in den Feinbrand übergang und sich beim Lagern zu H_2SO_4 oxydierte. Es enthielten bei einem darauf hin untersuchten spanischen Weine mg SO_2 , bezogen auf 100 ccm absol. A.:

Brennwein	135,5	Feinbrand. Vorlauf	38,3
Raubbrand	121,8	Mittelstück	81,7
		Nachlauf	14,6

In den 3 Feinbrandteilen wurde außerdem noch nach dem Verf. von AUERBACH und PLÜDDEMANN (vgl. FINCKE, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 1; C. 1911. I. 927) Ameisensäure in Mengen von entsprechend 3,7, 9,5 und 2,7 mg auf 100 ccm absol. A. nachgewiesen. Zur Fernhaltung von SO_2 vom Feinbrande wurde ein Raubbrand mit 44,8 mg SO_2 auf 100 ccm absol. A. mit der vierfachen Menge des der vorhandenen SO_2 entsprechenden H_2O_2 versetzt und destilliert; der erhaltene Feinbrand war frei von SO_2 . Eine Vermehrung der flüchtigen S. war durch diese Behandlung nicht eingetreten, wohl aber eine Verdoppelung des Aldehydgehaltes, der aber praktisch keine unliebsame Bedeutung zukommt, da man bei der industriellen Dest. des Weines oder Raubbrandes einen größeren Aldehydgehalt leicht durch Verschneiden verringern kann. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 66—70. 15/3. [7/3.] Zittau. Chem. Unters.-Stelle.)

RÜHLE.

Heffter, Juckenack, Finger, *Gutachten der Kgl. Wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen betreffend Verwendung von Phosphorsäure bei der Herstellung von Brauselimonaden oder von Grundstoffen für die Zubereitung von Limonaden.* Die wissenschaftliche Deputation spricht sich entschieden gegen die Verwendung von Phosphorsäure oder einer anderen Mineralsäure bei der Limonaden- oder Fruchtsafterstellung aus, weil diese Säuren infolge ihrer Unverbrennlichkeit im Gegensatz zu den im Körper oxydierbaren Fruchtsäuren (Wein- u. Citronensäure) Veränderungen in den Ausscheidungsvorgängen hervorzubringen geeignet sind, deren Tragweite nicht übersehen werden kann. Die Phosphorsäure wird bei und nach ihrer Resorption neutralisiert, so daß phosphorsaure Salze entstehen. Dies erfolgt im menschlichen Organismus teils durch B. von NH_3 zum kleineren Teil durch die Alkalicarbonate des Blutes u. der Gewebe. Die so entstandenen Verbb. werden als saure Salze durch die Nieren ausgeschieden, so daß der Harn eine stärker saure Rk. annimmt. Der NH_3 -Gehalt des Harns erfährt eine Steigerung auf Kosten des Harnstoffs. Ferner wird die Ausscheidung der fixen Alkalien, besonders der Na-Salze erhöht. — Die Verwendung anorganischer SS. widerspricht dem Begriff der normalen Beschaffenheit der künstlichen Limonaden und ihrer Grundstoffe. An Stelle der augenblicklich schwer zu beschaffenden Fruchtsäuren wird die Verwendung von *Gärungsmilchsäure* empfohlen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 51. 324—27. April.)

BORINSKI.

J. R. Katz, *Hat das Licht Einfluß auf das Altbackenwerden des Brotes?* Es ließ sich kein Einfluß des Lichtes auf das Altbackenwerden nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 288—91. 15/1. 1916. [16/11. 1915.] Chem. Lab. der Univ. Amsterdam, Abt. Prof. A. SMITS.)

PFLÜCKE.

H. Serger, *Die Frucht der Roßkastanie und ihre Verwendung zur menschlichen und tierischen Ernährung.* Die Roßkastanien enthalten durchschnittlich (%): Stärke und stärkeartige Stoffe 42,0, eiweißartige Stoffe 5,0, Öl 2,5, zuckerartige Stoffe 9,0, Mineralstoffe 1,5, W. 40,0, außerdem einen typischen Bitterstoff und verschiedene saponinartige Glucoside. Der Futterwert der Roßkastanien steht auf Grund vielfacher Erfahrungen fest. Verss., sie auch zur menschlichen Ernährung geeignet zu machen, führten zur Herst. eines zu diesem Zwecke durchaus geeigneten Mehles durch stufenweises Ausziehen der zerkleinerten Kastanien mit W. (Entbitterung) und mit 50%ig. A. (Entfernen der Saponine) und Überführung der ausgezogenen M. in Mehl nach einem Verf., das der Darst. des Kartoffelwalzmehles nachgebildet ist. Rechnet man 25% Ausbeute an trockenem Mehle, so würden 4000 Früchte von je etwa 10 g 10 kg Mehl liefern. (Chem.-Ztg. 40. 221—22. 11/3. Braunschweig. Vers.-Stat. f. Konservenind. Dr. SERGER u. HEMPEL.)

RÜHLE.

G. Issoglio, *Über Verfälschung von ganzem, gebranntem Kaffee.* Auf Grund umfassender Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Der Feuchtigkeitsgehalt in gebranntem Kaffee soll 4% nicht überschreiten, höherer Gehalt spricht für künstliche Wässerung. Der Zusatz von Paraffin und Vaseline zur Erzielung eines besseren Glanzes wirkt herabdrückend auf die Konstanten des Kaffee fettes. Viele Kaffee färbstoffe sind leicht nachweisbar, da sie meistens mit k. W. abwaschbar sind. (Giorn. Farm. Chim. 64. 337—47. August [Mai] 1915. Städt. chem. Lab.)

GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Grill, *Beitrag zur sardischen Mineralogie. Über einige interessante Krystalle von Baryt.* Die untersuchten Barytkrystalle stammen aus Südpiolanas (Iglesias)

und aus dem Bergwerk Piccalinus (Guspini). Der Baryt von dem letztgenannten Fundort bildet ziemlich große, farblose, durchscheinende Krystalle, die auf einer Unterlage von Quarz u. Pyrit untereinander subparallel angeordnet sind, ohne das Phänomen der „Häufung“ zu zeigen. Die gerundeten Partien zeigen einen eigenartigen Fettglanz, der sich von dem Diamantglanz der intakten Flächen deutlich unterscheidet. Die beobachteten Formen sind die beim Baryt gewöhnlich beobachteten: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $d\{102\}$, $o\{011\}$, $b\{010\}$. Das horizontale Pinakoid $c\{001\}$ ist stärker entwickelt u. gibt den Krystallen einen tafelartigen Habitus. Die Barytkrystalle vom Südiolanas bildeten zum Teil Blättchen u. Tafeln, zum Teil kleine, weniger abgeplattete Krystalle, welche nach der y -Achse verlängert sind. Die beobachteten Formen sind, außer den vorher genannten: $a\{100\}$, $\lambda\{210\}$, $\beta\{310\}$, $z\{111\}$, $y\{122\}$. Das Vertikalprisma $\beta\{310\}$ ist für das sardische V. neu. Bei diesen Krystallen nimmt das parametrische Verhältnis $\frac{b}{c}$ während des Wachsens zu, d. h. die Flächen von $o\{011\}$ bleiben untereinander nicht parallel. Nicht selten tritt sogen. „Häufung“ auf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 961—65. 26/5. [2/5.*] 1915.)

POSNER.

M. Rakusin, *Zusammensetzung der festen Paraffinfraktionen des Petroleum als Kriterium zur Beurteilung des geologischen Alters derselben.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1211; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1544; C. 1915. I. 1143.) Vf. erörtert die chemisch-geologische Bedeutung der Tatsache, daß Floridin, Kaolin usw. die niederen Homologe der festen Petroleumparaffine quantitativ aufzunehmen vermögen. Nimmt man an, daß bei natürlichen Filtrations- und Destillationsprozessen der Erdöle Adsorptionerscheinungen mitspielen, so kann man voraussehen, daß die aus späteren geologischen Lagerstätten stammenden Paraffinerdöle keine niederen Homologen der festen Paraffine enthalten werden, da diese durch die filtrierenden Erdschichten adsorbiert werden. Die Ggw. von niederen, festen Paraffinhomologen beweist dagegen, daß das Petroleum die Filtration noch nicht durchgemacht hat, daß es sich also im gegebenen geologischen Moment in der Nähe des Orts der primären Ablagerung befindet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 641—42. 20/5. 1915.)

SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Der Bromid-Iongehalt des Meerwassers.* Zu den Bestst., die nach den früher (S. 268) angegebenen Verf. ausgeführt wurden, diente W. der Adria. Als Mittelwert wurden gefunden 63,81 mg Br' in 1000 ccm. Das Verhältnis Br' : Cl' wurde festgestellt zu 1 : 288,0 \pm 0,36. Dieses Verhältnis dürfte auch mit großer Annäherung für das W. der Weltmeere gültig sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 68. 22/2. Budapest.)

RÜHLE.

Otto Wendel, *Untersuchung des Magdeburger Leitungswassers.* (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 123—24. 21/3. [24/1.] Magdeburg. Chem. Lab. Dr. HUGO SCHULZ. — C. 1916. I. 681.)

RÜHLE.

W. P. Dunbar, *Wird die aus den Kaliabwässern stammende Magnesia in den Flußläufen in nennenswertem Maße ausgeschieden, und ist damit zu rechnen, daß Chlormagnesium aus den Flüssen in das Grundwasser dringt?* Durch Verss. wurde festgestellt, daß MgCl₂ durch sandigen Boden unzersetzt hindurchdringt. Es treten zwar Umsetzungen mit Kalk ein, welche dazu führen, daß das Grundwasser sich mit CaCl₂ anreichert, doch sind diese Umsetzungen von dem Kalkgehalt des Bodens abhängig und erschöpfen sich mit der Zeit. Durch Verss., welche mit Hilfe von MgCl₂, Fluorescein und Prodigiosuskeimen angestellt wurden, ließ sich nachweisen,

daß selbst eine starke Tonschicht das Eintreten von Flußwasser in das Grundwasser nicht zu verhindern vermag. Die Frage, ob Chlormagnesium aus den Flußläufen in das Grundwasser eindringen kann, ist darum zu bejahen.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine natürliche Ausscheidung der Mg-Salze aus den Flußläufen stattfindet, fehlen zurzeit noch die erforderlichen Grundlagen. Verss. zum Nachweis der spezifischen Bestandteile der Kaliabwässer im Elbwasser bei Hamburg durch Best. der permanenten Mg nach NOLL (Chem.-Ztg. 36. 997; C. 1912. II. 1237) und Best. der alkohollöslichen Mg nach PRECHT führten zu widersprechenden Ergebnissen. Bei Laboratoriumsverss. ergab die NOLLsche Methode einen durchschnittlichen Verlust der zugesetzten Kaliendlauge von 31%, die PRECHTsche Methode einen Verlust von nur 3,4%. Die Ergebnisse der Mg-Best. in der Elbe bei Hamburg widersprachen einander vollkommen, je nachdem die bisher übliche Berechnung der bei der Karnallitverarbeitung anfallenden Endlauge oder die neue PRECHTsche Berechnung zugrunde gelegt wurde. Im ersten Falle wurde nach PRECHT nur ein Defizit von 1%, nach NOLL ein solches von 40, bzw. 47% gefunden; in letzterem ergab die PRECHTsche Methode viel zu hohe Werte. Es wurden 26% $MgCl_2$ mehr gefunden, als nach der Berechnung hätten vorhanden sein dürfen. Bevor diese Widersprüche nicht geklärt sind, fehlt jede Berechtigung zu der Behauptung, daß ein größerer Teil der künstlich zugeführten Mg-Salze in den Flußläufen ausgeschieden wird. (Gesundheitsingenieur 39. 129 bis 134. 11/3.; 146—52. 18/3.; 156—58. 25/3.; 168—71. 1/4. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

BORINSKI.

Naima Sahlbom, *Über die Radioaktivität schwedischer Quellwässer und ihren Zusammenhang mit den geologischen Verhältnissen.* (Vgl. SJÖGREN und SAHLBOM, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3; C. 1908. I. 1084.) Die vorliegende Unters. umfaßt etwa 400 Tiefbohrbrunnen und offene Trinkwasserquellen aus verschiedenen geologischen Gebieten. Der Ursprung der Quellen ist, wenn möglich, angegeben. Ein Gegensatz in der Radioaktivität zwischen Quellwassern aus sedimentären Ablagerungen und aus dem Urgebirge tritt deutlich hervor, indem die ersteren einen Mittelwert von 4, die letzteren einen solchen von 23 Macheinheiten geben. Von den Quellen in Sedimentgesteinen sind die aus Kalk am schwächsten, Mittel 1,9 M.-E., danach kommen die Schieferquellen mit 2,7 M.-E., dann die Sandsteinquellen mit 7,1 M.-E. Die unerwartete Aktivität der letzteren fällt durchaus auf die aus cambrischem Sandstein entspringenden Wässer und scheint durch den im direkt überlagernden Alaunschiefer vorgefundenen kleinen Radiumgehalt verursacht zu sein. Die meisten offenen Quellen stammen aus losen Glacialablagerungen, hauptsächlich von Urgebirgsmaterial gebildet, und stellen in der Aktivität einen Übergang zu den Urgebirgsquellen vor. Unter diesen hat der Vf. eine petrographische Einteilung versucht unter Hervorhebung der Schwierigkeiten, den Ursprung eines unterirdisch zirkulierenden W. festzustellen. — Eine deutliche *Abhängigkeit der Radioaktivität vom chemischen Charakter des durchbohrten Gesteins* ist zu erkennen und steht in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen. So finden sich die höchsten Aktivitätswerte bei den Bohrbrunnen in sauren Gesteinen, Graniten und Syeniten, mit bis auf 172 M.-E. Besonders die jüngeren durchbrechenden Granite mit zahlreichen Pegmatitgängen zeigen ein hohes Aktivierungsvermögen, welches offenbar der Anhäufung von radiumhaltigen akzessorischen Mineralien zuzuschreiben ist. Auch die erzführenden Granulite aktivieren kräftig das zirkulierende W., wie besonders wasserführende Querlöcher in verschiedenen tiefen Erzgruben zeigten. Unter den Gneisen stehen die Orthogneise, z. B. der rote Eisengneis, in erster Reihe im Gegensatz zum typischen Paragneis, z. B. dem Granatgneis, was in Anbetracht der chemisch mit Granit identischen

Zus. des ersteren nicht überrascht. Die gewöhnlichen grauen Gneise und die stark gepreßten Granite nehmen eine Zwischenstellung ein, während die Nähe von jüngeren Granitmassiven oder von durchquerenden Granitgängen durch eine Erhöhung der Aktivität der Wässer erkennbar wird. Einige Quellen im Diabas zeigen eine schwache Aktivität, welche die Werte für die Sedimentärgesteine nicht übertrifft.

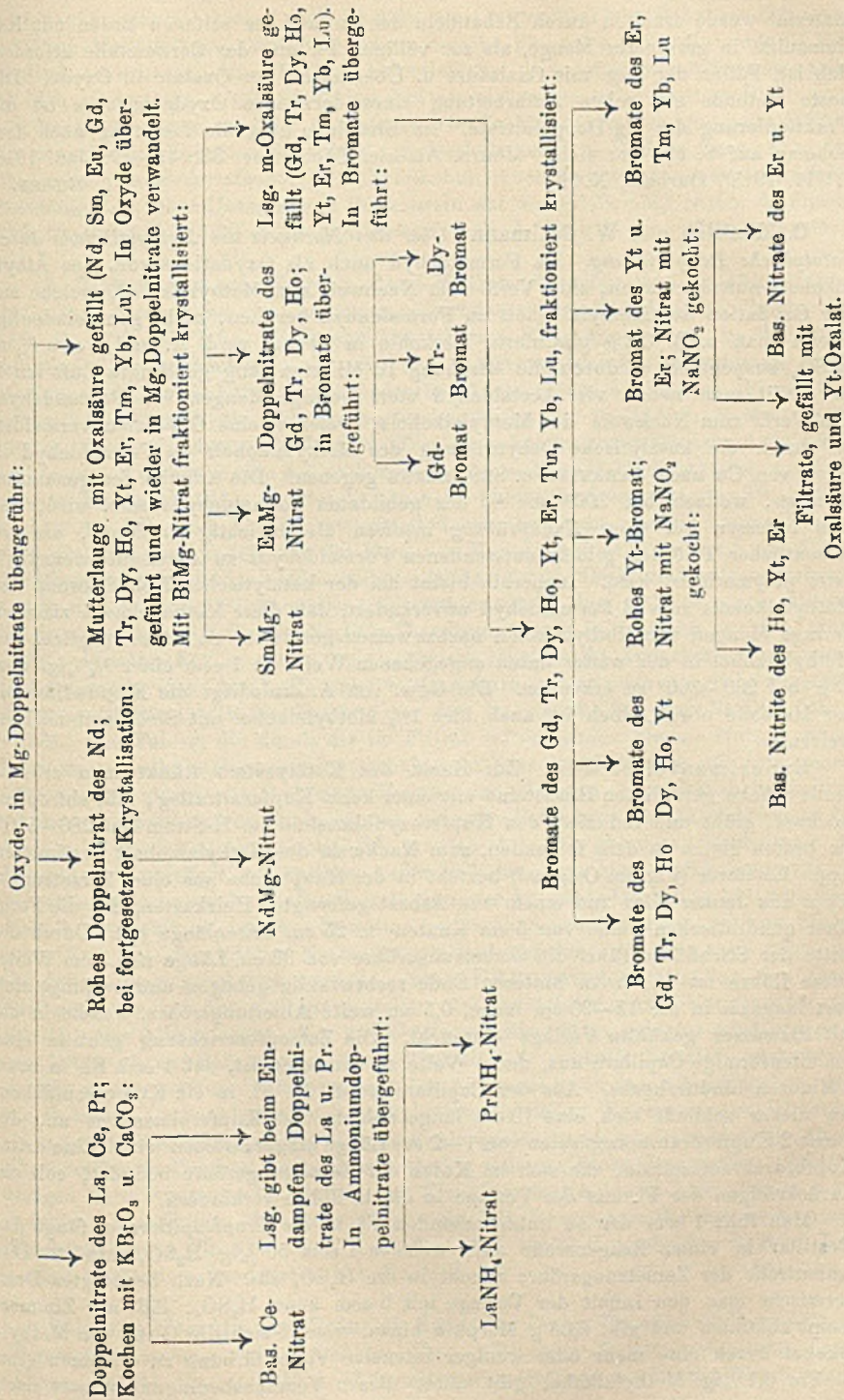
Bestimmend für die Anhäufung von akzessorischen Mineralien und damit für das Aktivierungsvermögen ist die chemische Zus. der durchflossenen Gesteine. Ein intermediäres Gestein mit normalem SiO_2 - und CaO -Gehalt zeigt das stärkste Aktivierungsvermögen, wogegen ein zu hoher SiO_2 -, bezw. CaO -Gehalt ungünstig wirkt. Die Verschiedenheiten in der Aktivität bei den in demselben geologischen Gebiete entspringenden Wässern sind auf entsprechende Wechslungen in der chemischen Zus. der Gesteine zurückzuführen.

Die im Vergleich zu anderen Gebieten erhebliche Radioaktivität der schwedischen Quellwässer deutet auf einen relativ hohen Radiumgehalt des Gebirges hin. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 3. 51 Seiten. 2/6. [27/10.] 1915.) BLOCH.

Analytische Chemie.

G. Bruhns, *Über das Kaliumdichromat als Urmaß. I.* Da das Kaliumdichromat leicht zu reinigen ist, wasserfrei ausfällt und kaum hygroskopisch ist, so stellt es ein unübertreffliches Urmaß für Jodbestst. dar. Namentlich ist es auch wegen der unbegrenzten Haltbarkeit seiner Lsgg. zur Einstellung von Permanganatlsgg. der Oxalsäure überlegen und läßt sich auch vermöge seiner sauren Eigenschaften zur Einstellung von Alkalilsgg. mittels Phenolphthalein benutzen. Bedauerlich ist die schon von ZULKOWSKI (Journ. f. prakt. Ch. 103. 362) gefundene und dann von WAGNER bestätigte merkwürdige Erscheinung, daß das Kaliumdichromat einen zu hohen Wirkungswert (0,3—0,45%) ergibt. Die vom Vf. angestellte genaue Nachprüfung ergab nun zunächst, daß ZULKOWSKI, abgesehen von den bei ihm angewendeten alten Atomgewichten, eine Reihe von Rechnungsfehlern und Verwechslungen überschen hat, so daß seine Verss. in Wirklichkeit nur ein Zuviel von 0,04—0,1% ergeben. Aber auch für die von WAGNER beobachteten Abweichungen ergab die vorliegende Arbeit, daß dieselben nicht im Wesen der Sache liegen. Es zeigte sich zunächst, daß Kaliumdichromat durchaus nicht so leicht chemisch rein darzustellen ist, wie man bisher angenommen hat. Weiter ergab sich aber, daß die Oxydationsvorgänge bei Dichromat und Permanganat gegenüber Jodkalium und Ferrosulfat in saurer, lufthaltiger Lsg. gleichartig verlaufen, daß also der Dichromsäure ein zu hoher Wirkungswert nicht zukommt. Weitere Verss. zeigen, daß der Säurewert des Kaliumdichromats um so mehr abnimmt, je stärker die Lsg. ist, daß also Kaliumdichromat als Urstoff für Säuremessung mit Phenolphthalein unbrauchbar ist. Auch ein Vergleich des Dichromats mit Oxalsäure durch Permanganat ergab, daß es sich bei dem Überwert des Kaliumdichromats nicht um eine gleichmäßige, sondern vielmehr um eine den verschiedenen Proben in erheblich wechselnder Stärke zukommende Eigenschaft handelt. In einem Anhang beschreibt dann Vf. eine bequeme Methode zur unmittelbaren Vergleichung von Dichromat- u. Permanganatlsgg. und gibt Vorschriften über die Aufbewahrung u. Abmessung von Permanganatlsgg. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 73—105. 20/3. [20/1.] Charlottenburg.) POSNER.

C. James und A. J. Grant, *Die Trennung der seltenen Erden aus brasilianischem Monazitsand, welche Doppelsulfate von größerer Löslichkeit geben.* Das Rob-



material wurde erhalten durch Behandeln der Sulfate der seltenen Erden mit Kaliumsulfat in geringerer Menge, als zur völligen Fällung der Ceritmetalle erforderlich ist, Fällern der Lsg. mit Oxalsäure u. Überführen der Oxalate in Oxyde. Die beste Methode zur rohen Aufarbeitung eines derartigen Oxydgemisches ist die Fraktionierung der Mg-Doppelnitrate. Im Einzelnen ging die Trennung nach dem Schema auf S. 995 vor sich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 41—47. Jan. 1916. [11/11. 1915.] Durham, N. H.)

BUGGE.

C. Mannich und W. Geilmann, *Über den Nachweis des Methylalkohols durch katalytische Dehydrierung*. Da Formaldehyd auch als Oxydationsprod. des Äthylalkohols auftreten kann, sind Verff. zum Nachweis von Methylalkohol, welche auf der Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd beruhen, nicht ganz eindeutig. Wenn man z. B. 0,3 g platinierter Tierkohle in 10 ccm verd. A. und 1 ccm $\frac{2}{1}$ -n. H_2SO_4 suspendiert u. durch die Mischung 10 Minuten lang gereinigte Luft leitet, so erhält man neben viel Acetaldehyd stets geringe Mengen von Formaldehyd. Ein Verf. zum Nachweis des Methylalkohols, welches eine Oxydation vermeidet, ist durch die katalytische Dehydrierung des Methylalkohols zu Formaldehyd in Ggw. von Cu nach SABATIER u. SENDERENS gegeben. Die Angabe der genannten Autoren, wonach bei 300° nur $\frac{1}{7}$ des gebildeten Formaldehyds zers. wird, hat sich indessen bei einer Nachprüfung insofern als unrichtig erwiesen, als ein wesentlicher Teil des primär entstandenen Formaldehyds zu Ameisensäuremethyl-ester polymerisiert wird. Immerhin bleibt bei der katalytischen Dehydrierung des Methylalkohols so viel Formaldehyd unverändert, daß diese Methode noch ziemlich geringe Mengen von Methylalkohol nachzuweisen gestattet. So ist es möglich, den Methylalkohol in der weiter unten angegebenen Weise in 1 ccm einer $\frac{1}{4}$ °ig. wss. Lsg. bei 280 — 300° zu erkennen. Die Ggw. von A. erniedrigt die Empfindlichkeit der Methode etwas, doch ist auch hier 1° Methylalkohol mit Sicherheit nachzuweisen.

Experimenteller Teil. Zur Herst. des Katalysators tränkt man erbsengroße Stücke gereinigten Bimssteins mit einer konz. Kupfernitratlsg., läßt abtropfen, trocknet, glüht und reduziert den Kupferoxydbimsstein im H-Strom bei 280 — 300° , am besten gleich in dem folgenden, zum Nachweis des Methylalkohols bestimmten App. Letzterer (Fig. im Original) besteht in der Hauptsache aus einer Zersetzungsröhre aus Jenaer Glas und einem aus Asbest gefertigten Heizkasten, der die Form einer quadratischen Säule von 6 cm Kanten- u. 25 cm Seitenlänge hat. Durch die Mitte der Stirnfläche führt die Zersetzungsröhre von 30 cm Länge u. 1,5 cm Weite. Diese Röhre ist an ihrem hinteren Ende rechtwinklig gebogen und verjüngt sich dort langsam in die 15—20 cm lange, 0,5 cm weite Ableitungsröhre, welche in die mit Eiswasser gekühlte Vorlage eintaucht. Die Zutropfvorrichtung geht in eine schleifenförmige Capillare aus, deren Weite so bemessen ist, daß 1 ccm Fl. in etwa 5 Minuten hindurchgeht. Aus der Capillare tropft die Fl. in ein Kupferschiffchen. An dieses schließt sich eine 10 cm lange Schicht des Kupferbimssteins an, die durch 2 Kupferdrahtnetzspiralen von 1—2 cm Länge eingeschlossen wird. Eine dritte Kupferdrahtnetzspirale, die sich im Knick der Zersetzungsröhre befindet, soll ein Zurücksteigen der Fl. aus der Vorlage in die h. Röhre verhindern.

Man füllt 1 ccm der zu untersuchenden Fl. in die Tropfcapillare u. fängt das Destillat in einem Reagensrohr auf, welches 1 ccm 50°ig. H_2SO_4 enthält. Das Ablaufrohr der Zersetzungsröhre taucht in die H_2SO_4 ein. Nach beendigter Dest. vermischt man den Inhalt der Vorlage mit 5 ccm konz. H_2SO_4 , läßt auf Zimmer-temp. abkühlen und gibt 0,05 g Morphin hinzu, worauf sich die Ggw. von Methylalkohol durch eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung zu erkennen gibt. — Ein 0,1°ig. Methylalkohol gibt unter diesen Versuchsbedingungen erst nach

1 Stde. eine sehr schwache, nach 24 Stdn. eine schwache Violettfärbung. Bei einem 0,25%ig. Methylalkohol tritt eine sehr schwache Rk. sofort ein, die nach 10 Min. deutlich zu erkennen ist. 0,5%ig. Methylalkohol gibt sofort eine schwache, nach 10 Min. eine starke, 1%ig. Methylalkohol sogleich eine starke positive Rk.

Es folgen Angaben über beachtenswerte Punkte, über Reinigung der Röhren für neue Verss., über den Nachweis von Methylalkohol in Blut u. Harn, über den Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol, über Unterss. branntweinähnlicher Mischungen u. über Unterss. von Branntwein auf Methylalkohol. (Arch. d. Pharm. 254. 50—64. 17/3. [3/2.] Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. C. Andersen und Regitze Roed-Müller, *Zur Kenntnis der Eiweißkörper.*

III. *Zur Bestimmung der Monoaminodicarbonsäuren.* (II. Biochem. Ztschr. 70. 442; C. 1915. II. 746.) Wird ein Gemisch von Monoaminosäuren, in W. gelöst, mit NaOH so neutralisiert, wie für die Ausführung der Formoltitrierung vorgeschrieben ist, so sind die Monoaminocarbonsäuren weder an Base, noch an Säure gebunden, während die Monoaminodicarbonsäuren für je 1 Mol. 1. Mol. NaOH binden. Wird nun eine solche Lsg. zur Trockne gebracht u. der Rückstand vorsichtig verbrannt, so verbleibt eine den früher vorhandenen Monoaminodicarbonsäuren äquivalente Menge Na_2CO_3 , die durch Lösen in überschüssiger, titrierter HCl, Wegkochen der CO_2 und Rücktitrierung mit Lauge bestimmt werden kann. Hierauf wird ein Verf. begründet, das die Best. des Monoaminodicarbonsäure-N im Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlags bei den Prodd. der Eiweißspaltung erlaubt. Dabei sind folgende Fehlerquellen zu beachten: NH_3 darf nicht zugegen sein, da bei Erhitzen von NH_4Cl mit Na_2CO_3 Umsetzung unter Entweichen von CO_2 stattfindet; derselbe Fehler würde durch basisch reagierende Aminosäuren entstehen. Diese müssen also durch Phosphorwolframsäure soweit wie möglich ausgefällt werden. Gleiches gilt für Cystin, das zur B. von Na_2SO_4 aus Na_2CO_3 führen würde. Die Fehler, die durch die im Filtrat verbleibenden kleinen Mengen dieser Substanzen noch bedingt werden, scheinen sich zu kompensieren mit dem gegen teiligen, der durch die B. kleiner Mengen von N-freien, organischen SS. infolge sekundärer Spaltung von Aminosäuren bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern bedingt sein würde. Anorganische SS. werden bei der üblichen Beseitigung der Phosphorwolframsäure mit entfernt außer HCl, die nicht stört. Unbequem für die Veraschung sind aber die großen Salzmengen, die bei jener Operation hinterbleiben; deshalb empfiehlt es sich, die Hauptmenge durch A. zu entfernen. Stören könnte auch CO_2 ; bei der letzten Neutralisation und bei der Titrierung muß daher mit CO_2 -freien Lsgg. gearbeitet werden. Einen Fehler würde schließlich das CaCl_2 bedingen, das bei der VAN SLYKESchen Arbeitsmethode durch Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Alkalisierung der hydrolysierten Eiweißlg. gebildet wird, da es in der Hitze etwas HCl abgibt. Statt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist deshalb $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder besser Na_2CO_3 zu verwenden. Glucosamin führt bei Autoklavierung mit dreifach n. HCl zur B. neuer Carbonylgruppen. Bei glucosaminreichen Eiweißkörpern ist daher die unter Berücksichtigung der übrigen Fehlerquellen ausgearbeitete Methode, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, nicht verwendbar. Für die übrigen wird vorausgesetzt, daß in der Eiweißmolekel keine N-freien SS. u. keine anderen Aminosäuren, die mehr CO_2H - als NH_2 -Gruppen enthalten, vorkommen. (Biochem. Ztschr. 73. 326—39. 4/4. 1916. [14/12. 1915.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Kgl. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

Béla von Horváth und Heinrich Kadletz, *Einige Versuche zur quantitativen Harnstoffbestimmung mit Urease im Urin.* Die von HAHN (vgl. Dtsch. med. Wochenschr. 41. 134; C. 1915. I. 1230) mitgeteilte Methode zur Harnstoffbestimmung

mittels Urease liefert unbefriedigende Ergebnisse. Urease scheint in reiner Harnstofflösung nicht sicher zu reagieren. Anscheinend wirkt das NH_3 in größerer Konzentration hemmend. In s. Lsg. zu arbeiten, ist nicht möglich, weil die Urease-wrkg. unter dieser Bedingung stark gehemmt wird. (Vgl. VAN SLYKE, ZACHARIAS und CULLEN, Dtsch. med. Wochenschr. 40. 1219; C. 1915. I. 1094.) Dagegen gelang es gut, unter Benutzung einer Salzsäurevorlage in folgender Weise zu arbeiten: 1 ccm Urin wird nach der HAHNSchen Vorschrift eingestellt. In den Erlenmeyerkolben wird ein kleines zylindrisches Glasgefäß von 6 ccm Inhalt, welches mit 4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl beschickt ist, mittels eines Drahtbügels eingehängt und der Kolben gut verschlossen. Die Titration soll erst nach 24 Stdn. erfolgen. Unter diesen Bedingungen erhält man klinisch brauchbare Ergebnisse. Für reine Harnstofflsgg. waren die Resultate auch mit dieser Modifikation unbefriedigend, weil die Spaltung des Harnstoffs nicht quantitativ erfolgt. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 414—16. 6/4. Budapest. Chem. bakter. Lab. des Kriegsspitales der Geldinstitute.) BORINSKI.

Heinrich Tanzen, *Zur Wertbestimmung des Podophyllins*. Vf. untersuchte 12 Muster amerikanischen Podophyllins nach den Verf. von KREMEL, JENKINS, GORDIN u. MERREL, UMNEY u. der Pharm. Nederland. auf ihren Gehalt an Podophyllotoxin. Als das für den Apotheker geeignetste Verf. erwies sich dasjenige der Pharm. Nederland.; als Mindestgehalt sollte gleichfalls der von diesem Arzneibuch vorgeschriebene von 40% gefordert werden. (Arch. d. Pharm. 254. 44—49. 17/3. Aus d. Preisarbeit d. HAGEN-BUCHOLZ-Stiftung 1915.) DÜSTERBEHN.

Robert Heller, *Die Fluorescenz der Hämoglobinderivate und ihre Bedeutung für den forensischen Blutnachweis*. Es sollten verschiedene Mittel versucht werden, um Hämoglobin zur Fluorescenz anzuregen. Von der Überlegung ausgehend, daß das Hindernis für die Fluorescenz in dem Bau des Hämoglobinmoleküls liege, suchte Vf. zunächst den störenden Komplex im Molekül zu finden. Bei einer großen Reihe von Verss. zeigte sich, daß der Eintritt verschiedener Metalle in das Molekül organischer Verb. die Fluorescenz stark abschwächte oder aufhob. Es sollte darum die Luminescenzfähigkeit eisenfreier Spaltungsprodukte des Hämoglobins untersucht werden. Ein derartiges Produkt wird durch Einwirkung konz. H_2SO_4 auf eingetrocknetes Blut in dem sauren Hämatorporphyrin erhalten. Im Gegensatz zu den Angaben anderer Beobachter (vgl. STÜBEL, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 142. 1; C. 1911. II. 1248) zeigte dieses bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht eine orangefarbene, alkalisches Hämatorporphyrin eine carmoisinrote Fluorescenz von großer Intensität. Diese Eigenschaft des Hämatorporphyrins bildet die Grundlage für eine neue, sehr leistungsfähige optische Methode des forensischen Blutnachweises. Sie eignet sich besonders für die Unters. von Blutspuren, welche hohen, trockenen Temp. oder der Flammenwirkung ausgesetzt waren. Ferner für angetrocknetes, altes Blut auf Gegenständen und Werkzeugen, für verwittertes Blut auf Zeugstücken und Stoffen und für verfaultes und eingetrocknetes Blut. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. [3] 51. 219—33. April. Zürich. Gerichtl.-medizinisches Institut der Univ.) BORINSKI.

Technische Chemie.

Leland L. Summers, *Die Verwertung atmosphärischen Stickstoffs*. Abhandlung über die Verwertung atmosphärischen Stickstoffs. Es werden die Handelsprodd. des Stickstoffs, ihr Wert und ihre Verwendung eingehend erörtert, weiter werden theoretische Betrachtungen über diejenigen physikalischen und chemischen Vorgänge angestellt, welche die Darst. von Stickstoffverb. beeinflussen und die Nutz-

barmachung des atmosphärischen Stickstoffs begrenzen. Die Verf. der Stickstoffverwertung nach BIRKELAND-EYDE, SCHÖNHEER und PAULING, der Cyanamidprozeß, der Serpekeprozeß und das katalytische Verf. nach HABER werden beschrieben, und ihr ökonomischer Wert wird besprochen. (Chem. News 113. 19—22. 14/1. 25—27. 21/1. 44—45. 28/1. und 53—56. 4/2.) JUNG.

Cecil H. Desch, *Physikalische und mechanische Faktoren, die bei der Korrosion eine Rolle spielen.* Die Korrosion von Metallen hat oft ihre Ursache in einer durch mechanische Bearbeitung hervorgebrachten Heterogenität, die zur B. elektrischer Ketten führt. Einige Beispiele sind angeführt. (Chem. News 113. 30—33. 21/1. FARADAY Society.) JUNG.

J. Newton Friend, *Die relative Angreifbarkeit von Eisen und Stahl.* Die Unters. einer großen Anzahl von Eisen- und Stahlproben hatte das Ergebnis, daß beide Metalle gegen korrodierende Einflüsse durchschnittlich gleich widerstandsfähig sind, daß sich jedoch zwischen den verschiedenen Stahl- und Eisensorten in den einzelnen Fällen große Unterschiede bemerkbar machen. (Chem. News 113. 33—35. 21/1. und 38—39. 28/1.) JUNG.

S. Whyte, *Mitteilung über die Korrosion von Stahl und Eisen.* Die Korrosion eines Stahlrohrs wird auf die B. von Ferrit und Perlit durch Überhitzung und die dadurch verursachte Entstehung elektrischer Ketten zurückgeführt. (Chem. News 113. 56 4/2. FARADAY Society.) JUNG.

Paul Kraus, *Über die Farben und über Ostwalds neues absolutes Farbensystem.* Vf. bespricht zunächst seine Anschauungen über das Wesen des Lichtes und der Farben und im Anschluß daran übersichtlich die Forschungen OSTWALDS über ein absolutes Farbensystem und einen von OSTWALD ersonnenen Polarisationsfarbmischer, Pomi genannt, mit dem es gelingt, zwei nebeneinander liegende Farbaufstriche optisch in beliebigem Verhältnis miteinander zu mischen u. die Mischungen mit einer dritten Farbe zu vergleichen (vgl. auch Vf., Ztschr. f. angew. Ch. 27. 25; C. 1914. I. 1225). (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 129—31. 28/3. [28/1.] Tübingen.) RÜHLE.

E. Haller, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung der Verdickungen in Druckfarben.* (Vgl. Färber-Ztg. 23. 255. 489; C. 1912. II. 951; 1913. I. 928; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 110; C. 1913. I. 59.) Um das Ausfließen der beim Druck auf das Gewebe zu fixierenden Farben zu verhindern, wird dem Farbstoff ein Verdickungsmittel, wie Stärke, Tragant, Gummi usw., zugegeben. Über den Vorgang des Übertritts der Farbe aus der Verdickung auf die Faser ist kaum etwas bekannt. Aus einer anfangs ungleichmäßigen Auflagerung der (verdickten) Druckfarbe überziehen sich im Verlauf der Dämpfoperation die äußeren und bis zu einem gewissen Grade auch die tieferen Gewebeteile mit einer gleichmäßig homogenen Lackschicht, welche sich nicht mehr auswaschen läßt. Die nähere Unters., bzgl. der auf das Original verwiesen werden muß, ergab, daß die Färbung der Faser auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann. Die maßgebende Ursache ist die gegenüber anderen Adsorbentien überlegene Adsorptionsfähigkeit der geölten Cellulose. Als zweite Ursache kommt hinzu, daß die Druckfarbe durch die infolge Dissoziation der Beizen entstandenen freien SS. chemisch verändert wird. Besonders tiefgreifend ist die Wrkg. bei Stärke- und Stärke-Tragantfarben, indem sich aus der Stärke größtenteils Dextrin, zum Teil sogar Zucker bildet, also Stoffe, die keine Schutzkolloidwrkg. mehr ausüben. Gummi dagegen verändert

sich beim Dämpfen fast gar nicht; da es als Schutzkolloid wirkt, so ist es verständlich, daß bei Verwendung von Gummi als Verdickungsmittel die Faser weniger intensiv gefärbt wird. Dagegen steht nach Vf. noch eine genügende Erklärung dafür aus, daß bei Anwendung von Stärke allein viel geringere Mengen des Farbstoffes für die Lackbildung beansprucht werden, als bei Verwendung von Stärke-Tragant. Die Alizarinteilchen besitzen die merkwürdige Fähigkeit, aus Lsgg. von Tonerdesalzen (besonders essigsaurer Tonerde) Aluminiumhydroxyd zu adsorbieren. (Kolloidchem. Beih. 8. 1—32. 25/2. 1916. [29/10. 1915.] Großenhain.)

GROSCHUFF.

W. Massot, *Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1915*. Zusammenfassende Besprechung neuer Arbeiten u. Verff. auf dem Gebiete der Kunst- u. der Naturseide, sowie der bisherigen Ergebnisse von Bestrebungen, an Stelle ausländischer Pflanzenfaserstoffe, die, wie Jute, Ramie u. a., infolge des Krieges ausblieben, inländische Faserstoffe zu setzen, einiger Neuerungen bei der Aufbereitung von Wolle und Baumwolle u. a. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 49—54. 15/2. 63—68. 22/2. [12/1.])

RÜHLE.

M. Rakusin und A. Arssenjew, *Über die spezifischen Gewichte der kalten und heißen Fraktionen der festen Paraffine des Petroleums*. Vf. untersuchten die DD. der festen Paraffine aus GROSSENSCHEM ÖL (vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1544: C. 1915. I. 1143). Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Paraffinhomologe	Darstellungsmethode	F.	D. ¹⁵
Niedrigere	Adsorption mit Floridin	50°	0,9108
Mittlere	Dest. nach GOLDE	59°	0,8377
Höhere	Zentrifugieren	69°	0,8974
Gemisch	Dest. nach GOLDE	58°	0,8605

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 642—45. 20/5. 1915. Chem. Lab. „Masut“-Gesellschaft.)

SCHÖNFELD.

Benjamin T. Brooks und Irwin W. Humphrey, *Das Vorkommen von Benzolhomologen in den hochsiedenden Destillaten des Petroleums*. Benzol, Toluol und *m*-Xylol sind unter den Prodd. aufgefunden, die durch Spaltung schwerer Petroleumöle durch Dest. bei Temp. nicht über 420° und Drucken nicht über 100 Pfund oder durch Erhitzen mit wasserfreiem AlCl₃ auf Temp. nicht über 300° erhalten sind. *Handelsparaffinwachs* ergibt unter diesen Bedingungen weder Bzl., noch Toluol, noch *m*-Xylol. Synthetisches Phenylparaffin aus reinem Bzl. u. chloriertem Paraffin ergibt unter den genannten Bedingungen Bzl. und Toluol. Aus den obigen Tatsachen ist der Schluß gezogen, daß die schweren, hochsd. Fraktionen des Petroleums Homologe des Bzl. enthalten oder KW-stoffe, die einen Benzolkern enthalten. Die hochsd. Rückstände der Zers. des Phenylparaffins fluorescieren stark, wodurch die früher (BROOKS, BACON, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 623; C. 1914. II. 1130) aufgestellte Theorie, daß die Fluorescenz des Petroleumöles durch das Vorkommen komplexer KW-stoffe, die mit Bzl. in Beziehung stehen, bedingt ist, gestützt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 393—400. Februar 1916. [14/12. 1915.] Pittsburg. Univ. Dept. of Chemical Engineering.)

STEINHORST.

A. Wellenstein, *Untersuchung einer feindlichen Fliegerbrandbombe. Welche Maßnahmen sind bei feindlichen Fliegerangriffen mit Brandbomben zu beobachten?* Die Bombe enthielt eine Spreng- u. eine Brandladung. Erstere bestand aus einer

geringen Menge Pikrinsäure (20 g) u. diene ausschließlich dem Zweck, den übrigen Inhalt der Bombe zu befreien, zu entzünden u. möglichst zu zerstreuen. Der wirksame Teil (450 g) der Brandladung war gelber Phosphor; er war von einer weder explosiven, noch brennbaren Fl. (einem zuckerhaltigen, pflanzlichen Auszuge, vielleicht einer Melasselsg.) völlig umspült. Als wirksamstes Mittel zum Löschen brennenden P hat sich feuchter Sand erwiesen. Als sofort anzuwendendes Gegenmittel bei P-Brandwunden soll sich eine Auflsg. von 0,3 g AgNO_3 , 4 g destilliertem W. mit einigen Tropfen Terpentinöl, auf die Brandwunde gepinselt, bewährt haben. Das Betreten von Räumen, in denen sich Brandbomben entzündeten, ist nur mit Rauchhelm zulässig. (Chem.-Ztg. 40. 9—10. 1/1. Trier. Nahrungsmittelunters.-Amt der Stadt.)

RÜHLE.

Patente.

Kl. 12d. Nr. 291672 vom 3/3. 1914. [5/5. 1916].

Elektro-Osmose Aktiengesellschaft (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a. M., Verfahren zur Trennung von Komponenten aus Gemischen, die Suspensions- oder Emulsionskolloide, echte Kolloide, Ionen oder gelöste Körper enthalten. Man unterwirft die Gemische dem elektroosmotischen Verf., gemäß welchem in den Stromkreis Diaphragmen eingeschaltet sind, deren Potential so gewählt ist, daß diejenigen Komponenten, die von den übrigen Bestandteilen getrennt werden sollen, das bezw. die Diaphragmen nicht passieren können, während andere Komponenten hindurchwandern. Nach diesem Verf. wird z. B. das Kolloidgemisch des *Leimes* aufgeteilt in gelöste *Eiweißkörper*, *Gelatosen*, klebende Bestandteile unbestimmten Charakters und *Gelatine*.

Kl. 12i. Nr. 291727 vom 3/2. 1914. [4/5. 1916].

(Die Priorität der französischen Anm. vom 24/7. 1913 ist beansprucht.)

Société anonyme des Combustibles industriels, Heine, St. Paul, Belgien, Verfahren zur Herstellung reiner Kohle. Es werden fl. *Kohlenwasserstoffe* in der Hitze mit einem oxydierend wirkenden Gas behandelt, ohne daß eine Kohlenabscheidung eintritt, worauf aus der so behandelten M. mit einem Lösungsmittel die l. Teile aufgenommen und die unl. Stoffe abgeschieden werden. Diese unl. Stoffe werden geröstet, während die gelösten Stoffe aus dem Lösungsmittel durch Dest. abgeschieden werden.

Kl. 22r. Nr. 291564 vom 5/3. 1911. [27/4. 1916].

Georg Jansen, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung eines für die Mennigengewinnung geeigneten Produktes durch Zerstäuben des geschmolzenen, in dünnem Strahl ausfließenden Bleies, dadurch gekennzeichnet, daß das ausfließende flüssige Blei mittels eines aus Wasserdampf, Kohlensäure und Essigsäuredampf bestehenden, aus einer Düse ausströmenden Dampfstrahles zerstäubt und gleichzeitig oxydiert wird.

Kl. 42i. Nr. 291635 vom 27/7. 1915. [1/5. 1916].

Julius Dubois, Bährenthal i. Lothr., Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper. Der App. besteht aus einer mit Einteilung versehenen Röhre, deren unten erweiterter Teil mit einem Verschlusmittel zur Aufnahme des zu bestimmenden Körpers versehen ist. Das Eigengewicht kann hierbei nach Ein-

senken in W. an diesem Rohre abgelesen werden, während das Volumen nach Einfüllen von Fl. durch die Einteilung einer zweiten Röhre erkennbar ist, die mit dem erweiterten Teil kommuniziert.

KL 80 b. Nr. 291686 vom 3/10. 1913. [5/5. 1916].

(Die Priorität der österr. Anm. vom 30/9. 1913 ist beansprucht.)

Austro-American Magnesite-Company (Österreichisch-amerikanische Magnesitgesellschaft), G. m. b. H., Radenthein b. Millstatt, Kärnten, *Verfahren zur Herstellung kaustischer Magnesia von hoher Reaktionsfähigkeit gegenüber Chlor-magnesiumlösungen u. dgl. aus krystallinischem Magnesit.* Es wird die Brenntemp. etwas über der unteren Grenze für das Kaustischbrennen gehalten und der Wasserdampfgehalt der Brennatmosphäre künstlich angereichert.

Bibliographie.

- Askenasy, P.**, Einführung in die technische Elektrochemie. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen. Band II: Ausgewählte Kapitel der Elektrolyse wässriger Lösungen u. Gewinnung des Aluminiums. Braunschweig 1916. gr. 8. VII u. 314 SS. mit 118 Figuren. Mark 11.
Band I (Elektrochemie). 1910. 251 SS. mit 69 Figuren. Mark 9.
- Baur, E.**, Die Verwendung der Elektrizität zu elektrochemischen u. elektrometallurgischen Zwecken. Zürich 1915. 8. 30 SS. mit Figuren. Mark 2.
- Bock**, Die Erzeugung u. Verwendung flüssiger Luft. Kattowitz 1916. 8. Mark 1.
- Chemie in Einzeldarstellungen**, herausgegeben von **J. Schmidt**. Band VIII: **Simonis, H.**, Die Cumarine. Stuttgart 1916. gr. 8. XI und 298 SS. mit 10 Figuren. Mark 12.
Band I—VII. 1912—1914. mit Figuren. Mark 47.
- Dodge, R.**, and **Benedict, F. E.**, Psychological Effects of Alcohol. Experimental investigation of the effects of moderate doses of Ethyl Alcohol on a related group of Neuromuscular Processes in Man. Washington 1916. roy. 8. Mark 15.
- Hjelt, E.**, Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart. Braunschweig 1916. gr. 8. XII u. 556 SS. mit 3 Figuren. Mark 14.
- Holleman, A. F.**, Einfache Versuche auf dem Gebiete der Organischen Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1916. 8. Leinenband. Mark 2,60.
- Küster, F. W.**, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner u. Physiker. 16., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1916. 12. Leinenband. Mark 2,80.
- Lange, O.**, Chemisch-technische Vorschriften. Nachschlage- und Literaturwerk, insbesondere für chemische Fabriken und verwandte technische Betriebe, enthaltend Vorschriften mit umfassenden Literaturnachweisen aus allen Gebieten der chemischen Technologie. Leipzig 1916. Lex. 8. 1064 SS. Gebunden Mark 30.
- Lunge, G.**, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation und ihrer Nebenzweige. (Zugleich Handbuch der Sodaindustrie. Band I. 4. Auflage.) 2 Bände. Braunschweig 1916. gr. 8. XXIV u. 1507 SS. mit 571 Figuren. Mark 56.
- Tornquist, A.**, Geologie. (2 Teile.) Teil I: Allgemeine Geologie. Leipzig 1916. gr. 8. XII u. 564 SS. mit 1 Tafel u. 235 Figuren. Mark 27.
- Tschirch, A.**, Kriegs-Chemie. Bern 1916. 8. Mark 1.