

Apparate.

R. Wright, Ein Sublimationsapparat. Die zu sublimierende Substanz, z. B. Jod, befindet sich in einer kleinen Retorte, deren kurz abgesprengter Hals in dem oberen Tubus einer Glasglocke befestigt ist. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimiert die Substanz in eine Porzellanschale, die sich unter der Retortenöffnung befindet, bei schnellem Erwärmen schlägt sich ein Teil der Substanz an den Wänden nieder. Mittels eines seitlichen Tubus und einer aufgeschliffenen Glasplatte läßt sich die Sublimation im Vakuum vornehmen. (Chem. News 103. 138. 24/3.) **STEINHORST.**

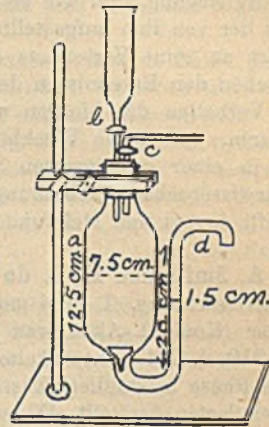


Fig. 50.

J. I. D. Hinds, Ein einfacher Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat. Den bequemen, leicht transportablen App., der auch zur Entw. von H und CO₂ benutzt werden kann, zeigt Fig. 50. Schließt man Hahn *c* zur Abstellung, so wird die verbrauchte HCl aus dem Entwicklungsgefäß *a* durch *d* aus dem App. entfernt. — Zu beziehen von EIMER & AMEND, New-York. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 384—85. März. [Jan.] Univ. Nashville, Tenn.) **BLOCH.**

Guido Vecchi, Apparat zur Darstellung von Ammoniumcitrat im Laboratorium. Beschreibung des App. an der Hand einer Abbildung. Er ist so angeordnet, daß ein Austreten von NH₃ in die Laboratoriumsluft vermieden wird. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 56—57. 1911. Parma. Chem.-botan.-landwirtschaftl. Lab.) **GRIMME.**

Norman M. Henderson, Die Wiederbenutzung von Gasen, die bei der Destillation von Mineralölen entweichen. Vf. beschreibt einen Apparat, dessen Einzelheiten man im Original nachlesen wolle, um die beim Verkoken der Rückstände der Mineralöledest. entstehenden Gase vom Öl und sich bildenden W. zu trennen. Die Gase eignen sich zum Heizen und zu Leuchtzwecken, nachdem sie über Eisenoxyd geleitet sind. Das Öl (*d*, 0,707), welches mit H₂SO₄ u. Soda, sowie durch Dest. gereinigt wird, findet Verwendung als Heizöl für Motore. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 268—69. 15/3.) **STEINHORST.**

N. M. Henderson, Verbesserter Apparat zum Raffinieren von festem Paraffin. Vf. beschreibt eine Verbesserung des von ihm konstruierten App. zum Raffinieren von festem Paraffin (Journ. Soc. Chem. Ind. 13. 1042) durch Ersatz der Tröge durch Zylinder. Die Neuerung gestattet, in der gleichen Zeit die doppelte Menge Paraffin

zu reinigen, welches in reinerem Zustande und noch billigeren Kosten erhalten wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 269—71. 15/3.) STEINHORST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. E. Hupka, *Mechanik und Akustik*. Bericht über die Fortschritte vom 1. August 1910 bis 1. März 1911 (Relativitätsprinzip, Gravitation, Mechanik fester Körper, Hydromechanik, Aeromechanik u. Akustik). (Fortsehr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 377—84. 1/4.) BLOCH.

J. D. Van der Waals, *Über die Schwierigkeiten, welche bei der Aufstellung der Zustandsgleichung zu überwinden waren*. Vf. bespricht in großen Zügen seine Zustandsgleichung, und wie er zu ihrer Aufstellung gekommen ist, stellt fest, daß er stets der von ihm aufgestellten Gleichung kritisch gegenüber gestanden hat, u. erinnert an seine Verss. aus den letzten 4 Jahren, die Unterschiede, welche sich zwischen den Ergebnissen des Vers. und der Gleichung zeigten, zu heben, u. auch das Verhalten der binären und ternären Gemische mit der Zustandsgleichung zu erklären. (Chemisch Weckblad 8. 69—82. 28/1. Rede, gehalten in Amsterdam am 7/1. in einer gemeinsamen Sitzung der Niederländ. Chem. Vereinigung und der naturwissenschaftl. Abteilung der Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaft, Arznei und Heilkunde.) LEIMBACH.

A. Smits und H. L. de Leeuw, *Bestätigungen der neuen Theorie der Allotropieerscheinung*. I. Bei monotropen und enantiotropen Stoffen ist auf Grund der früher (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 808; C. 1910. I. 2047) entwickelten Theorie zu erwarten, daß jede dampfförmige, fl. u. feste Phase in stabilem Zustand ein inneres Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten darstellt. Das wird sich bei einer raschen Temperaturänderung zeigen, indem dann der Endsiede-, bezw. Endschmelzpunkt höher oder tiefer liegt als der unäre stabile Kp. u. F. Den Beweis für die Richtigkeit der Theorie lieferte vor allem der weiße Phosphor. Nachdem er durch Dest. im Vakuum und mehrfaches Umschmelzen im Vakuum gereinigt worden war, schmolz er unär bei 44°. Hielt man ihn 1 Tag auf 40°, um ihn dann plötzlich auf 50° zu erhitzen, dann schmolz er von 43,92—43,96°. Hielt man ihn einige Zeit auf ca. 46°, dann erstarrte er an der Luft zwischen 43,89 und 43,84°. Kühlte man ihn aber aus sd. W. sehr rasch ab, so zeigte sich, daß fl. Phosphor bereits über 44° unterkühlt ist. Es gelang, auf diese Weise zu einem E. 46° zu kommen, ohne damit aber wohl die oberste Grenze zu erreichen. An der Hand einer Kurventafel, ähnlich wie früher, unter Annahme eines Eutektikums in dem pseudobinären System, werden diese Erscheinungen eingehend erklärt.

Außer P kommen Quecksilber und Zinn zur Unters. Hg beträgt sich stets unär. Zinn kann zwar bei großer Reinheit unär schmelzen, verrät aber bei schnellen Temperaturänderungen, ähnlich wie P, seinen zusammengesetzten Charakter. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 802—9. 11/1. 1911. [24/12.* 1910.] Amsterdam. Anorg. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

F. E. C. Scheffer, *Heterogene Gleichgewichte bei dissoziierenden Verbindungen*. Dritter Teil. (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 71. 671; C. 1910. I. 1402.) Da die Best. der Dreiphasenlinie des Schwefelammoniums, $\text{NH}_4\cdot\text{HS}$, in dem System Schwefelwasserstoff-Ammoniak wegen der langsamen Einstellung der Gleichgewichte große Schwierigkeiten, besonders bei den niedrigeren Temp., verursachte, so hat Vf. die

Best. derselben nach der CAILLETETSchen Methode mit einem speziell darauf eingerichteten App. (Beschreibung s. im Original) wiederholt. Die Gleichgewichte wurden viel rascher als bei den früheren Bestst. erreicht, so daß der Dreiphasendruck selbst bestimmt werden konnte; dieser war von dem Volumen des Gemisches praktisch fast unabhängig (z. B. bei $41,4^{\circ}$ 4,6 Atm.). Die früher bestimmten Werte stimmen mit den neuen genügend überein. An der H_2S -Seite liegen der Dampf- und der Flüssigkeitspunkt der Dreiphasenlinie bei Zimmertemp. bei geringen NH_3 -Konzentrationen; an der NH_3 -Seite liegt der Flüssigkeitspunkt bei etwa 70 Mol.-% NH_3 , während der Dampfunkt [nach Bestst. von ISABERT (vgl. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie II. 2. S. 517) u. MAGNUSSON, Journ. of Physical Chem. II. 21; C. 1907. I. 1240] bei geringen H_2S -Konzentrationen liegen muß. Die Dampflinie des Dreiphasenstreifens der Verb. $NH_3 \cdot HS$ muß sich also bei niedrigeren Temp. fast über die ganze Breite der PX-Figur erstrecken, und in der TX-Projektion muß der Dampf und der Flüssigkeitsast sich schneiden (zwischen 65,6 und 73 Mol.-% NH_3).

Zum Schluß zeigt Vf., daß die Ansichten von BRINER (Journ. de Chim. physique 4. 267. 476; C. 1906. II. 655; 1907. I. 212), BRINER u. CARDOSO (Journ. de Chim. physique 6. 641; C. 1909. I. 1453) über das Verhalten dissozierender Verbindungen mit den Resultaten der Studien von VAN DER WAALS, BAKHUIS ROOZBOOM, STORTENBEKER, SMITS, LEOPOLD und den Verss. des Vfs. im Widerspruch sind. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 161—73. 14/3. 1911. [30/12. 1910.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

F. E. C. Scheffer, *Über die Bestimmung von Dreiphasendruck in dem System Schwefelwasserstoff-Wasser.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. 19. 229; C. 1910. II. 1110.) Vf. beschreibt zunächst die für das System NH_3 - H_2S ausgearbeitete Versuchsanordnung (vgl. vorst. Ref.) und die Anwendung derselben auf das System H_2S - H_2O . Eine *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilber* findet auch bei Ggw. von W. nicht statt, wenn die Anwesenheit von Luft sorgfältig ausgeschlossen wird. Es wurde die *Dampfspannungslinie von Schwefelwasserstoff* (die Werte von REGNAULT sind zu hoch, während die von OLSZEWSKI gut mit den des Vfs. übereinstimmen), die Dreiphasenlinien für die *Gleichgewichte von Schwefelwasserstoffhydrat* mit H_2S -reicher Fl. und Dampf, die Gleichgewichte zwischen zwei Flüssigkeitsschichten und Dampf (unterhalb $29,5^{\circ}$ metastabil) und die Gleichgewichte von Schwefelwasserstoffhydrat mit H_2S -armer Fl. u. Dampf bestimmt, in einer PT-Projektion der Raumfigur u. einem PX-Durchschnitt (bei 20°) dargestellt. Die isothermen Druckunterschiede sind bei den drei ersten Linien sehr gering. Quadrupelpunkt des H_2S -Hydrates mit den beiden Fl. und Dampf bei $29,5^{\circ}$ u. 22,1 Atm. Der in der Literatur angegebene Wassergehalt des Hydrates ist sicher zu hoch. Bei 20° erstreckt sich das Entmischungsgebiet der f. Phase fast über die ganze Breite der PX-Figur. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1057—65. 9/2. [28/1.*]) GROSCHUFF.

L. Gay, *Über die Gemische von Essigsäure mit normalen Flüssigkeiten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 754; C. 1910. II. 1351.) Der Vf. konnte theoretisch zeigen, daß die Volumänderung beim Mischen einer assoziierten Fl. mit einer konstanten Anzahl von Molekülen verschiedener Körper dieselbe ist, wenn keine chemische Rk. zwischen den Mischungskomponenten eintritt. Verss. mit Gemischen von *Essigsäure* mit *Toluol*, *Äthylbromid* und *n. Propylbromid* bestätigen diese Regel, während Gemische von *Essigsäure* mit *Xylol* und *Äthylbromid* von einer gewissen Essigsäurekonzentration an geringe Abweichungen auf-

weisen, die wohl auf eine schwache Polymerisation des Xylols und eine geringe chemische Rk. zwischen $C_8H_4O_2$ u. C_8H_5Br zurückzuführen sind. — Die Verss. zeigen, daß — wenigstens im Fall der Essigsäure — die Depolymerisation nicht von einer Kontraktion, sondern von einer Dilatation begleitet ist. — *Benzollsgg.* weichen von den vorhergehenden Lsgg. beträchtlich ab, indem die Volumzunahme hierbei immer sehr groß ist. Weit geringere Dilatationen geben Gemische mit Chlorbenzol, Brombenzol, Äthylenchlorid und Äthylnitrat. Gemische mit Äther geben starke Kontraktionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 518—19. [27/2.*])

BUGGE.

Eugène Fouard, *Über ein praktisches Verfahren zur Herstellung von semipermeablen Membranen für die Bestimmung von Molekulargewichten.* Der Vf. stellte, in Gemeinschaft mit DE TONNAY-CHARENTE, *semipermeable Membranen* her, indem er eine nach ROUX u. SALIMBENI dargestellte Kollodiummembran in einer Lsg. von Gelatine, die mit einer Tanninlösung versetzt war, verweilen ließ. Die Semipermeabilität ist um so besser, je länger die Einw. der Gelatine-Tanninlg. war. Mit Hilfe der so erhaltenen Membranen läßt sich ein *App.* zur *Best.* von *Mol.-Gew.* konstruieren. Man kann hierbei entweder die Isotonie der zu untersuchenden Lsg. mit einer Saccharoselsg. bekannter Konzentration benutzen oder den osmotischen Druck direkt bestimmen. — Verss., die mit genau titrierten Lsgg. von Saccharose, Lactose, Mannit etc. (nahezu $\frac{1}{1000}$ -n.) angestellt wurden, ergaben für die VAN'T HOFFSche Konstante stets einen geringeren Wert (etwa $\frac{1}{6}$) wie die Theorie es erfordert. Worauf diese Abweichung zurückzuführen ist, ließ sich nicht feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 519—21. [27/2.*])

BUGGE.

Eugen C. Bingham, *Viscosität und Fluidität der Materie in den drei Aggregatzuständen und die Molekulargewichte fester Körper. 10. Mitteilung.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. 43. 287; C. 1910. I. 2051.) Die molekularkinetische Hypothese der Viscosität für Gase wird auf fl. und feste Körper ausgedehnt und erweist sich als fruchtbar zur Erklärung aller Erscheinungen der Viscosität in den 3 Aggregatzuständen und ihrer Beziehung zum Mol.-Gew. (Amer. Chem. Journ. 45. 264—81. März.)

LEIMBACH.

Arthur Müller, *Kolloidchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1910. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 401—17. 1/4.)

BLOCH.

H. W. Woudstra, *Die Wirkung von Elektrolyten auf Kolloidlösungen. II.* (Vgl. Chemisch Weekblad 6. 559; C. 1910. I. 715.) Eine eingehende Besprechung der Literatur über das Verhalten der *Eiweißsole* gegenüber *Elektrolyten*. (Chemisch Weekblad 8. 21—41. 14/1. 1911. [Okt. 1910.] Helder.)

LEIMBACH.

K. Scheringa, *Einige Versuche über Adsorption. Sand neben Jod* in einen Exsiccator gebracht, wird schwerer infolge Adsorption verdampften Jods. Beim Erwärmen des Sandes kann man das Jod mittels feuchten Stärkepapiers nachweisen. Eine oft beobachtete Tatsache, welche auf Adsorption zurückgeführt werden muß, ist das *Schwererwerden einer Substanz nach dem Pulverisieren*. Die Konzentration einer stark verd. *Bleislg.* (1 : 500000) nimmt schon in der *leeren Flasche* gelegentlich ab, besonders deutlich aber, wenn man die adsorbierende Fläche durch Hineinschütten von *ausgeglühtem Sande* vergrößert. Die Lsg. wird auch schwächer, wenn man *geschmolzenes Paraffin* unter starkem Schütteln in ihr erkalten läßt. Doch scheint es sich hier weniger um Adsorption an der Oberfläche, als um Lsg. zu handeln. (Chemisch Weekblad 8. 11—12. 7/1. 1911. [Dez. 1910.] Nijkerk.)

LEIMBACH.

R. Marc, *Bemerkungen zu einer Arbeit von G. C. Schmidt: „Über Adsorption von Lösungen“* (S. 111). Vf. legt dar, daß die von SCHMIDT gebrachte theoretische Auffassung über das Wesen des Adsorptionsvorganges trotz Anerkennung der Resultate der äußerst sorgfältig ausgeführten Verss. Bedenken erwecken muß, und daß die auf dieser Theorie begründete Formel, so gut sie auch die Verss. SCHMIDTs wiedergibt, keine universelle Anwendbarkeit auf Adsorptionsvorgänge besitzt und die tatsächlichen Verhältnisse nicht richtig zum Ausdruck bringt. Der Irrtum SCHMIDTs ist darin zu suchen, daß er annimmt, das Maximum der Adsorption werde in kontinuierlichem Kurvenzuge erreicht, während in Fällen mit hohem $1/n$ (vgl. auch S. 778) das Maximum nachweisbar diskontinuierlich erreicht wird und auch in Fällen x mit kleinem $1/n$ die Diskontinuität sich leicht aus der $\frac{\log c}{\log x}$ -Kurve ergibt. Die Formel von FREUNDLICH gibt die SCHMIDTschen Resultate bis zur Sättigungsgrenze mit derselben Genauigkeit wieder wie die SCHMIDTsche Formel.

Das Verhalten chemischer Verb., Lsgg. und „Adsorptionsverb.“ hat Vf. schematisch in Figur 51 dargestellt. Die Linie $OABF$ entspricht dem Verhalten einer chemischen Verbindung, z. B. eines Hydrats in einer Wasserdampf-atmosphäre. Auf der Ordinate ist der Wassergehalt der Verb., auf der Abszisse die Konzentration des Wasserdampfes aufgetragen. Bis A findet keine Wasseraufnahme statt, dann aber bei konstantem Druck bis zur vollständigen B . der Verb. (B). Von da ab ist der Wassergehalt der Verb. vom Dampfdruck unabhängig. Das Verhalten einer Lösung ist durch eine gerade durch den Nullpunkt gehende Linie ohne Ende charakterisiert, z. B. OD für die Löslichkeit von W . in \ddot{A} . in Abhängigkeit von der Konzentration des Wasserdampfes. Die Adsorptionsverbindung, deren Verhalten durch die Kurve OEG dargestellt ist, unterscheidet sich von der chemischen Verb. durch die Tatsache, daß ihre Isotherme durch den Nullpunkt geht, von der Lsg. dadurch, daß sie endlich ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 58—66. 28/2. 1911. [5/12. 1910.] Jena.) LEIMBACH.

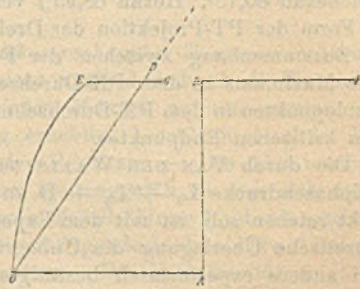


Fig. 51.

Henry R. Kreider und Harry C. Jones, *Die Dissoziation von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln als bestimmt durch die Leitfähigkeits- und Siedepunktmethode*. Es wurde bestimmt nach der KOHLRAUSCHSchen Methode und in sehr weiter Zelle die Leitfähigkeit stark verd. Lsgg. von Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Kaliumsulfocyanat, Lithiumnitrat, Natriumjodid, Calciumnitrat, Kobalchlorid, Kupferchlorid, in Methylalkohol, Äthylalkohol u. in Mischungen dieser beiden mit W . Für einige binäre Elektrolyte, LiNO_3 , NaJ , NH_4Br , wurde gefunden, daß das Verhältnis der Werte μ_∞ in Methyl- und Äthylalkohol konstant zu sein scheint. Es ergab sich gleich 2,17—2,44. Für das ternäre CoCl_2 war das Verhältnis dieser beiden $\mu_\infty = 3,68$. In den Kurven der gemischten Lösungsmittel wurden meistens Minima gefunden. Die Siedepunktmethode gab der Leitfähigkeitsmethode gegenüber zu kleine Werte der Dissoziation sowohl in Äthyl-, als auch in Methylalkohol. Am Anfang der Arbeit finden sich reichlich Literaturnachweise besprochen. (Amer. Chem. Journ. 45. 282—324. März 1911. [Juni 1910.] JOHN HOPKINS Univ. Physical Chem. Lab.) LEIMBACH.

F. H. Loring, *Physikalische Eigenschaften der inaktiven Gase*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß die *inerten Gase* von höherem At.-Gew., wenn man einige ihrer physikalischen Eigenschaften in Verb. mit ihren *Atomgewicht* betrachtet, gewisse Abweichungen zeigen: sie verhalten sich experimentell, als wenn sie Gase von niedrigerem At.-Gew. wären. (Chem. News 103. 71—72. 10/2. [2/2.*])

BUGGE.

Ph. Kohnstamm und J. Timmermans, *Über Dampfdrucke in binären Systemen bei beschränkter Mischbarkeit der flüssigen Stoffe*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Natk. Afd. 18. 267; C. 1908. I. 2049.) Vf. prüfen die Schlüsse, zu denen VAN DER WAALS (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Natk. Afd. 16. und 17; Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 249; C. 1908. II. 1758) bei seinen mathematischen Betrachtungen gelangte, an dem in der Literatur vorhandenen und durch einige eigene Dampfdruckbest. (kritischer Endpunkt von Cyclohexan und Anilin 31,09°; Hexan u. Nitrobenzol 20,40°; Hexan und Anilin 68,9°; Cyclohexan und Methylalkohol 31,8°; Kp.₇₆₀ von Anilin 184,40°, Cyclohexan 80,75°, Hexan 68,95°) vermehrten Material nach und besprechen dabei die Form der PT-Projektion der Dreiphasenlinie bei nicht mischbaren binären Fll., den Zusammenhang zwischen der Form der Faltenpunktlinie und dem Bestehen eines Maximums in dem PX-Durchschnitt der Sättigungsfläche, das Auftreten von Wendepunkten in dem PX-Durchschnitt der Sättigungsfläche, besonders in der Nähe eines kritischen Endpunktes.

Die durch VAN DER WAALS ausgesprochene Erwartung, daß die Linie der Dreiphasendrucke $L_1 + L_2 + D$ an die Faltenpunktlinie in dem kritischen Endpunkt reichen soll, ist mit dem Experiment in Widerspruch; doch zeigt die nähere theoretische Überlegung die Unbegründetheit dieser Erwartung, an deren Stelle zwei andere experimentell bestätigte Regeln aufgestellt werden. Die durch VAN DER WAALS gegebene Regel, daß im Fall einer Teilung der Faltenpunktlinie im allgemeinen auch ein Punkt, wo die Zus. von Dampf u. Fl. gleich wird, vorhanden sein muß, wird durch die Erfahrung im allgemeinen bestätigt; doch scheinen auch andere Fälle vorzukommen. Im Widerspruch mit den Theorien von OSTWALD, SPEYERS, DOLEZALEK und anderen, aber in Übereinstimmung mit der von VAN DER WAALS können Mischungen n. Stoffe PX-Linien mit einem und selbst mit mehr als einem Wendepunkt besitzen, wenn man sich einem Entmischungsgebiet nähert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Natk. Afd. 19. 1022 bis 1038. 9/2. [28/1.*])

GROSCHUFF.

A. P. H. Trivelli, *Über die Konstitution der Photohaloide*. Vf. kann sich mit den Schlüssen, welche REINDERS aus Verss. mit kristallisierten Photohaloiden (S. 454) gezogen hat, nicht einverstanden erklären und stellt den Betrachtungen REINDERS' eine ganze Reihe von Argumenten gegenüber, welche für die vom Vf. vertretene „Subhaloidtheorie“ (Chemisch Weekblad 7. 381; Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 113; 6. 192. 237. 273; C. 1910. I. 2056. 1491; 1908. II. 1083 und frühere Arbeiten) sprechen. Auch weist er auf eine Anzahl photochemischer Erscheinungen hin, welche sich mit der Silbertheorie nicht erklären lassen. Schließlich aber betrachtet er noch das Solarisationsphänomen vom Standpunkt beider Theorien und entscheidet sich auch hier wieder zugunsten der Subhaloidtheorie. Einzelheiten im Original. (Chemisch Weekblad 8. 101—15. 11/2. 1911. [Dez. 1910.] Scheveningen.)

LEIMBACH.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Differenzierung der mit Chlor- und Bromsilberemulsionen erhaltenen latenten Bilder auf dem Wege der chemischen Entwicklung*. Chinonsulfosaures Natrium eignet sich in Ggw. von Natriumsulfit zur

Unterscheidung von Chlor- und Bromsilbergelatine: eine normal belichtete Chlor-silbergelatineplatte wird durch eine Lsg. von 10 g chinonsulfosaurem Na und 50 g wasserfreiem Natriumsulfit in 1000 ccm W. in wenigen Minuten entwickelt, während das Bild auf der Bromsilbergelatine in einer halben Stunde, selbst bei starker Überlichtung, nicht erscheint. Chlorbromsilbergelatine wird durch den genannten Entwickler weit schwächer geschwärzt als reine Chlorsilbergelatine. Jodsilbergelatine reagiert mit dem Entwickler ebenfalls nicht, so daß letzterer sich zum Nachweis kleiner Chlorsilbermengen in Chlorbromsilbergelatineemulsionen eignet. — Die eigenartige Wrkg. des obigen Entwicklers ist höchst wahrscheinlich auf eine B. von oxyhydrochinonsulfosaurem Na, $C_6H_2(OH)_3(SO_3Na)$, zurückzuführen. — Von den übrigen bekannten Entwicklern eignen sich nur die ausschließlich Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen zur Differenzierung von Chlor- und Bromsilbergelatine, und zwar um so besser, je mehr OH-Gruppen sie enthalten. Aber selbst Pyrogallussäure wirkt in Ggw. von Natriumsulfit oder -disulfit weniger vollständig als das chinonsulfosaure Na. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 766—68. [20/3.*])

DÜSTERBEHN.

Ed. Sarasin und Th. Tommasina, *Einwirkung schwacher Temperaturerhöhungen auf die induzierte Radioaktivität.* Die Vff. weisen nach, daß durch die Temperaturerhöhung eines mit Radiumemanation *aktivierten Metalles* um nur wenige Grade (von ca. 20 auf 30°) seine Entaktivierung erheblich beschleunigt wird. Verss. mit aktiviertem Glas ergaben dagegen negative Resultate. — Die Aktivierung geschah in einem abgeschlossenen zylindrischen Messinggefäß, in dem sich das Ra-Salz befand, das die Metalle direkt oder durch Metallschirme hindurch aktivierte. Die auf diese Weise erhaltene, sehr langsam abklingende induzierte Aktivität lieferte eine Strahlung von fast absol. Konstanz. Die Restaktivität zeigte auffallenderweise noch nach 2 Monaten einen Wert, der größer als $\frac{1}{4}$ des Anfangswertes bei der Entaktivierung war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 434—36. [20/2.*])

BUGGE.

A. Cotton, *Messungen über den Zeemaneffekt. Magnetische Veränderungen der Emissionlinien der Körper im gasförmigen Zustand.* Der Vf. stellt die numerischen Resultate der hauptsächlichsten bisher ausgeführten Unterss. über den *Zeemaneffekt* zusammen. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse in Form eines Gesetzes läßt sich nicht geben. Jedoch existieren wenigstens für eine Anzahl von Linien genaue numerische Beziehungen zwischen den magnetischen Veränderungen und den Eigenschaften der Elektronen, wie sie sich aus den Unterss. über Kathodenstrahlen ergeben. Die LORENTZsche Theorie, die schon die wichtige Tatsache der Polarisation der magnetischen Komponenten voraussehen ließ, zeigt diese Beziehungen schon a priori an. Eine vollständige Theorie des Zeemaneffektes müßte nicht nur den magnetischen Veränderungen der Linien Rechnung tragen, sondern auch die Gesetze in sich schließen, welche die Verteilung der Linien im Spektrum regeln. (Radium 8. 33—43. Febr. [13/1.] Paris. Ecole Norm. Sup. Lab. de Phys.)

BUGGE.

F. H. Eijndman jr., *Über Absorptionsspektren. III. Aufzeichnen von Absorptionsstreifen.* Vf. bespricht kritisch die Art der Aufzeichnung von Absorptionsstreifen, wie sie von FORMÁNEK (Spektralanalytischer Nachweis, Tafel X) und von HARTLEY (KAYSER, Handbuch III. 55) gewählt worden ist, und schlägt dann vor, die Genauigkeit der HARTLEYSchen Darst. mit der Anschaulichkeit der FORMÁNEKschen zu verbinden, indem man nicht wie nach HARTLEY die Konzentration, sondern die Verdünnung, bei der der Schatten verschwindet, auf der Ordinatenachse anträgt.

Fig. 52 zeigt in dieser Darst. das Spektrum des Methyleneblaus. Eine gründlichere Wiedergabe des Spektrums aber ist Fig. 53. Doch sind auch hier die Verdünnungen als Ordinaten gezeichnet und die Trillingszahlen als Abszissen genau wie

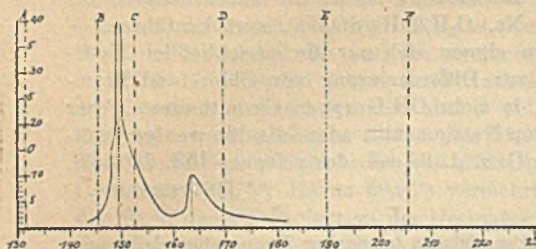


Fig. 52.

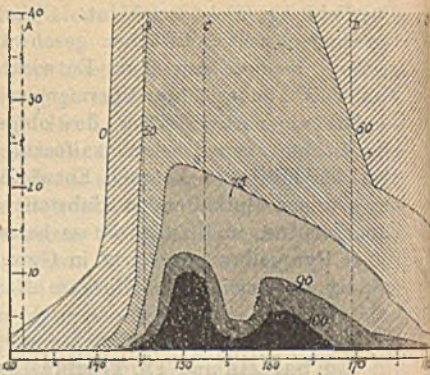


Fig. 53.

Fig. 52. Nur hat man getrennte Kurven für die verschiedenen Abstufungen des Schattens gezeichnet, sogenannte Isoknephen für 100, 90, 75, 50 und 0% Schatten. Unter 0% Schatten ist volle Lichtstärke, unter 100% völlige Finsternis verstanden. (Chemisch Weekblad 8. 123—31. 18/2. 1911. [Dezember 1910.] Enschedé. Lab. der Textielschool.)

LEIMBACH.

F. Leprince-Ringuet, *Gesetz für den Wärmeaustausch zwischen einem in Bewegung befindlichen Fluidum und einer metallenen Oberfläche.* Wenn ein Fluidum in permanenter Bewegung in einem Metallrohr zirkuliert, ist die Wärmemenge, die zwischen Fluidum und Metall pro Stunde und qm ausgetauscht wird, $M = \alpha(\tau - \theta)$, worin τ die mittlere Temp. des Fluidums, bezogen auf den senkrechten Durchschnitt des Rohres, und θ die Temp. der Rohrwand darstellt. Der Vf. leitet eine Formel für den Koeffizienten α ab, die in befriedigender Weise dem vorhandenen Tatsachenmaterial (Unterss. über das Durchströmen von Wasser, Leuchtgas, Kohlensäure und überhitztem Wasserdampf durch Metallrohre) Rechnung trägt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 436—39. [20/2.*].)

BUGGE.

Ernst Cohen, *Die Berechnung von elektromotorischen Kräften aus Wärmewirkungen.* Bei seiner Kritik der thermochemischen Bestst. von THOMSEN und BERTHELOT hat POLLITZER (S. 372) übersehen, daß in den von ihm betrachteten Zellen nicht reines Pb, sondern Bleiamalgam als Elektrode gebraucht ist. (Chemisch Weekblad 8. 51—52. 21/1. [Januar.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

Ph. Kohnstamm und L. S. Ornstein, *Über das Wärmethorem von Nernst.* Vf. begründen ihre Ansicht, daß die von NERNST entdeckten Gesetzmäßigkeiten kein Beweis sind für die Gleichheit der maximalen Arbeit und der Energieveränderung bei einer chemischen Umsetzung in kondensierten Systemen und des Differentialquotienten nach der Temp., sondern daß sie nur einen Zusammenhang anzeigen zwischen den Entropiekonstanten der reagierenden Stoffe und anderen für diese Stoffe charakteristischen Größen; der Unterschied der Summe der Entropiekonstanten vor und nach der Rk. läßt sich aus den für die reinen, ungemischten Stoffe charakteristischen Größen berechnen. Im übrigen kommen Vf. zu dem

Schluß, daß die von NERNST erhaltenen Resultate im Prinzip schon in der BOLTZMANN'schen Gastheorie niedergelegt sind. Sie untersuchen das auf kinetischem Wege für den Fall der Dissoziation des Joddampfes: $J_2 \rightleftharpoons J + J$, des Jodwasserstoffs: $2HJ \rightleftharpoons J_2 + H_2$, und des Wasserstoffs: $H_2 \rightleftharpoons H + H$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 848—64. 11/1. 1911. [24/12. 1910*].) LEIMBACH.

W. Nernst, *Zur Theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt*. Die MAXWELL-BOLTZMANN'sche Theorie der Wärme vermag das starke Ansteigen der Molekularwärme der Gase nicht zu erklären; ebenso versagt sie zur Erklärung der Abweichungen vom DULONG-PETIT'schen Gesetz. Hier setzt die PLANCK-EINSTEIN'sche Theorie der Energiequanten erfolgreich ein. Das Verf. gibt dieser Lehre eine etwas vereinfachte Fassung und zeigt, daß sie auch im stande ist die klassische Gastheorie zu ergänzen und auf diese Weise das Ansteigen der Molekularwärmen zu erklären. Die mehratomigen Gasmolekeln haben offenbar neben der fortschreitenden Bewegung auch Rotations- und Schwingungsenergie. Ferner setzt der Vf. auseinander, daß die Lehre von den Energiequanten in Übereinstimmung mit seinem Wärmethorem steht, und teilt in einem Anhang die Resultate über die Messung spezifischer Wärmen bei tiefen Temp. mit (vgl. S. 1182). (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 265—75. 1/4. [21/2.] Physik. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

G. C. A. Van Dorp, *Gleichgewichte in dem System Schwefelsäure-Ammoniak-Wasser bei 30°*. Vf. rechnet die von ihm früher untersuchten Gleichgewichte im System Schwefelsäure-Ammoniumsulfat-Wasser (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 284; C. 1910. II. 366) auf H_2SO_4 , NH_3 u. H_2O um. Nachzutragen ist: Ternärer Sättigungspunkt (die Bodenkörper sind in $[\]$ gesetzt) bei 30° [$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4$] 45,92% H_2SO_4 , 11,37% NH_3 ; [$(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4$] 67,64% H_2SO_4 , 11,74% NH_3 . (Chemisch Weekblad 8. 269—73. 1/4. [17/1.] Katwijk a. Z.) GROSCHUFF.

Hugo Wiener, *Über das spezifische Gewicht von Ammoniumsulfatlösungen*. Die allgemein verwendete SCHIFF'sche Tabelle der Ammoniumsulfatkonz. enthält unrichtige Werte, namentlich für die höheren Konzentrationsgrade. Die aus des Vf. Zahlen konstruierte Kurve verläuft anfangs viel steiler, als die nach den Zahlen von SCHIFF konstruierte, sie ist auch keine geradlinige wie letztere, sondern trifft die letztere beiläufig bei 13,5% Sättigung entsprechend der Aräometerzahl 1139 u. verläuft dann mit dieser weiter. — Bei etwa 20°: gesättigte Lsg.: Aräometer 1,248; 10 ccm der Lsg. wiegen 12,5062; die Lsg. enthält 53,2% $(NH_4)_2SO_4$ (nach der Tabelle würden sich aus der Aräometerzahl 43,5% ergeben). Die entsprechenden Zahlen sind für $\frac{3}{4}$ gesättigte Lsg.: 1,196, 11,9034 g; 39,9% (34,5%); $\frac{1}{2}$ gesättigte Lsg.: 1,139, 11,3377 g; 26,6% (24%); $\frac{1}{4}$ gesättigte Lsg.: 1,077, 10,7232 g; 13,3% (13,5%); $\frac{1}{8}$ gesättigte Lsg.: 1,039; 6,65% (6,5%). (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 120—24. 18/3. [21/1.] Mediz.-chem. Inst. Deutsche Univ. Prag.) BLOCH.

Francis C. Frary, Henry R. Bicknell und Carl A. Tronson, *Die Ergiebigkeit bei der elektrolytischen Darstellung von metallischem Calcium*. Vf. geben an, daß nach ihrer auf Verss. gestützten Erfahrung die Elektrolyse des Chlorids allein etwas ergiebiger ist als diejenige einer Mischung von Calciumchlorid und Calciumfluorid; auch ist das Chlorid leichter zu handhaben als die Mischung. Die

Ergiebigkeit, die man mit dem Chlorid erzielt, ist genügend hoch; sie ist weit mehr abhängig von einer sorgfältigen Abstimmung der Versuchsbedingungen, als von irgend etwas anderem. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 522—24. Dezember [12/10.] 1910. University of Minnesota.) HELLE.

W. Feit und K. Przibylla, *Die Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium nebeneinander in Chlormagnesiumlösungen*. Die bei 15, 40, 65 und 90° mit je ca. 18 verschiedenen Chlormagnesiumkonzentrationen ausgeführten Bestst. bilden eine wertvolle Ergänzung der entsprechenden Zahlen von VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER. Aus diesen Bestst. läßt sich annähernd berechnen, wie viel Salz sich aus einer bei einer hohen Temp. (90°) mit KCl und NaCl gesättigten Lsg. mit verschiedenem Chlormagnesiumgehalt bei der Abkühlung bis 15° ausscheidet. Bei einem Chlormagnesiumgehalt bis 60 g pro l fällt reines Chlorkalium aus, bei weiter steigendem Chlormagnesiumgehalt auch Chlornatrium. (Ztschr. Kali 3. 393—98; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 10. 7/3. Ref. BOEKE.) ETZOLD.

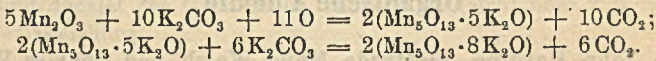
Roland Edgar Slade, *Über Natriumaluminatlösungen*. Nach Unterss. von HANTZSCH und anderen Forschern (Ztschr. f. anorg. Ch. 30. 296; C. 1902. I. 1192) verhalten sich Lsgg. von Natriumaluminat wie die Lsgg. des Salzes einer einbasischen S., während HERZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 155; C. 1900. II. 709) das $\text{Al}(\text{OH})_3$ als eine dreibasische S. anspricht. Im Gegensatz zu Verss. von HERZ gelang es jedoch nicht, so viel $\text{Al}(\text{OH})_3$ in NaOH aufzulösen, wie der Formel AlO_3Na_3 entspricht. Die Gefrierpunktserniedrigung der gesättigten Lsg. bewies, daß in der Lsg. das Na-Salz einer einbasischen Lsg. vorhanden war. Die rechnerische Verwertung der Verss. von RUSS (Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 206; C. 1904. II. 1100) führte zu dem gleichen Schluß. Das Löslichkeitsprod. der Aluminiumsäure, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O} \cdot \text{H}^+$, konnte zu $0,37 \cdot 10^{-14}$ bei 18° berechnet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 261 bis 265. 1/4. [14/1.] MUSPRATT Lab. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

J. Newton Friend, *Das Rosten des Eisens*. (Eine historische Berichtigung.) Von den über das Rosten des Eisens aufgestellten Theorien sind die elektrolytische Theorie von WHITNEY (1903) und die Säuretheorie von Bedeutung. Letztere wird von verschiedenen Autoren irrthümlich CRUM BROWN zugeschrieben, sie ist jedoch 1871 von CRACE CALVERT aufgestellt (vorgetragen vor der Manchester Literary and Philosophical Society am 24/1. 1871) nachdem sich schon BERZELIUS, PAYEN, MALLET, ADIE u. a. mit ihr beschäftigt hatten. (Chem. News 103. 138. 24/3. Techn. College of Darlington.) STEINHORST.

W. Th. Clous, *Die Einwirkung von kohlenstoffhaltigem Wasser auf Eisen* unter Entw. von H_2 ließ sich verdeutlichen, indem man HCl-freie CO_2 in eine Waschflasche leitete, welche W. und Eisenpulver enthielt. Von da wurde das Gas nach Verdrängung der Luft in ein Eudiometer mit konz. KOH geleitet. Nach einiger Zeit sammelt sich ein Gas in dem Eudiometer an, das man nach Beendigung des Vers. noch eine Nacht über dem KOH stehen läßt und dann zur Explosion bringen kann. (Chemisch Weekblad 8. 10. 7/1. Alkmaar. Cadettenschol.) LEIMBACH.

O. Sackur, *Die thermische Bildung von Manganaten*. (IV. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 381. 448; Ztschr. f. Elektrochem. 16. 649; C. 1910. I. 802; II. 953.) In den früheren Mitteilungen war bewiesen worden, daß die Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation von Manganoxiden in einer Schmelze von KOH und K_2CO_3 aufhört, wenn der Oxydationsgrad 1,6 (aktiver O : Mn) erreicht ist. Das entstehende Kaliummanganmanganat besitzt also die Formel Mn_5O_{13} .

$x\text{K}_2\text{O}$. Zur Bestimmung von x werden 2 Methoden angewandt. 1. Es werden abgewogene Mengen von Mn_2O_3 u. K_2CO_3 in einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehenen Pt-Kölbchen bis über den F. des K_2CO_3 erhitzt und die durch einen Luftstrom erzeugte und fortgeführte CO_2 -Menge im Kaliapparat gewogen. Dann wurde der Kolbeninhalt herausgespült und auf Mn und aktiven O untersucht. 2. wurde die Oxydation in einem offenen Pt-Tiegel vorgenommen, eine Probe der entstehenden schmelzflüssigen Lsg. entnommen und auf CO_2 , Mn und aktiven O analysiert. Beide Methoden ergaben übereinstimmend $x = 8$, also für das komplexe Salz die Formel: $\text{Mn}_2\text{O}_{13} \cdot 8\text{K}_2\text{O} = 2(\text{MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}) \cdot 3(\text{MnO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O})$. Wird der Versuch (nach Methode 1) abgebrochen, ehe die Oxydation des im Kölbchen vorhandenen Mn vollständig ist, so besteht zwischen der entwickelten CO_2 - und der aufgenommenen O-Menge kein eindeutiger Zusammenhang. Mithin ist die B. des komplexen Salzes obiger Formel das Resultat mehrerer Neben- oder nacheinander verlaufender Folgeaktionen, denen, wie durch Versuche im N-Strom wahrscheinlich gemacht wird, folgende Gleichungen zukommen:



Dieselben Methoden wurden auf die Bildungsweise des *Natriummanganimanganats* angewendet. Es ergab sich für dieses die Formulierung $\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} = \text{MnO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$. Intermediär bildet sich wahrscheinlich ein Manganit, $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$. Der große Unterschied, den die sonst so ähnlichen Alkalimetalle in ihrem Verhalten bei der Manganatbildung zeigen, ist auffallend. Ebenso muß es als bemerkenswert bezeichnet werden, daß das Mangan bei diesen hohen Temp. zur B. komplexer Verbb. neigt, während es bei tiefen Temp. einfachere Molekeln (Manganat, Permanganat) bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 777—87. 27/3. [13/3.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Über die Dauer der Phosphoreszenz der Uranylsalze*. (Vgl. S. 5.) Der Vf. untersuchte, in welcher Weise die Dauer der Phosphoreszenz verschiedener Uranylsalze von der Temp. abhängt. *Uranylacetate*, *-tartrate* und *-oxalate* folgen der gewöhnlichen Regel: bei niedriger Temp. ist die Phosphoreszenz merklich länger als bei gewöhnlicher Temp. Bei -193° z. B. bleiben einige dieser Salze selbst dann noch einige Sekunden leuchtend, wenn man sie aus dem Phosphoroskop (ED. BECQUEREL) herausnimmt. Andere Salze (*Uranylchlorid*, *Autunit*) sind bei der Temp. des fl. Stickstoffs ein wenig dauernder als bei gewöhnlicher Temp. Dagegen zeigen *Sulfate* (einfache sowohl wie doppelte) und *Uranylnitrat* keine Änderung der Emissionsdauer; die Lichterscheinung erfolgt im Phosphoroskop für die mit fl. N_2 gekühlte Substanz in demselben Augenblick wie für die bei gewöhnlicher oder etwas höherer Temp. befindliche. Die Sulfate sind vielleicht bei niedriger Temp. sehr wenig leuchtender; das Nitrat dagegen erleidet bis hinab zu -190° weder in der Dauer, noch in der Intensität des emittierten Lichtes irgendwelche Änderung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 511—13. [27/2*.])

BUGGE.

Carlo Sandonnini, *Doppelsalze von Bleifluorid und den übrigen Halogeniden des gleichen Metalles*. Im System PbCl_2 - PbF_2 geht die Kurve der Krystallisationstemp. vom F. des reinen Chlorids (495°) bis zu 454° herunter, wo ein Eutektikum mit 10 Mol.-% PbF_2 krystallisiert. Für höhere Konzentrationen an Fluorid steigt die Kurve bis 601° , wo dann ein Gehalt von 50 Mol.-% Fluorid vorhanden ist. Bei weiterer Steigerung des Fluoridgehaltes geht sie wieder zu einem neuen eutektischen Punkt bei 554° herunter, entsprechend 75 Mol.-% Fluorid. Dann steigt sie langsam bis 570° für 80 Mol.-% PbF_2 , erleidet hierauf einen Knick, um dann steil

bis auf den F. des reinen Fluorids (S_{24}^0) zu steigen. Aus der Kurve folgt die Existenz eines unzers. schmelzenden Doppelsalzes $PbCl_2 \cdot PbF_2$. Aus den Haltepunktskurven ergibt sich die Existenz eines Salzes $PbCl_2 \cdot 4PbF_2$, das unter Zers. schm. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 172—76. 5/2. Inst. f. allgem. Chem. der Univ. Padua.) BYK.

N. Parravano, *Das ternäre System Silber-Zinn-Blei*. Die drei binären Teilsysteme sind genau bekannt. Es fehlen nur die Angaben über die Veränderungen, welche Ag_3Sn im festen Zustand und die Legierungen von Sn und Pb erleiden, was von der Geringfügigkeit des sie begleitenden thermischen Effektes herrührt. Das auf die verschiedenen binären Grundebenen projizierte Diagramm des ternären Systems wird besprochen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 170—72. 5/2. Chem. Inst. Rom.) BYK.

Organische Chemie.

Victor John Harding, Gertrude Maud Walsh und Charles Weizmann, *β -Methyl- $\Delta^{\alpha,\lambda}$ -dodecadien und β -Methyl- $\Delta^{\alpha,\gamma}$ -decadien*. *α,α -Dimethyl- Δ^{α} -undecenylalkohol*, $C_{13}H_{26}O = CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, aus Undecensäuremethylester u. CH_3MgJ , farbloses Öl, Kp_{-10} 130°, D_{22}^{24} 0,84217, $M_a = 62,54$, $M_\gamma - M_a = 1,7$; liefert bei 4-stündigem Kochen mit Phthalsäureanhydrid *β -Methyl- $\Delta^{\alpha,\lambda}$ -dodecadien*, $C_{13}H_{24} = CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot C(CH_3) : CH_2$, farbloses Öl, Kp_{-67} 152°. — *α,α -Dimethyl- Δ^{β} -nonenylalkohol*, $C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, aus Δ^{α} -Nonensäuremethylester u. CH_3MgJ in 2 Stdn., Kp_{-10} 88—90°, D_{17}^{17} 0,8265, $M_a = 54,38$, $M_\gamma - M_a = 1,54$; eine glatte Abspaltung von W. gelang nicht. — *β -Methyl- $\Delta^{\alpha,\gamma}$ -decadien*, $C_{11}H_{20}$, aus Δ^{α} -Nonensäureester u. CH_3MgJ in 24 Stdn. in sehr schlechter Ausbeute, $Kp.$ 184°. — Aus Crotonsäuremethylester und CH_3MgJ entsteht neben etwas Äthylalkohol *Methyläthylisopropylcarbinol*, $Kp.$ 122—124°, $M_a = 36,41$ (in A. bestimmt). — *β -Aldehydo-n-nonensäuremethylester*, $CH_3O_2C \cdot (CH_2)_8 \cdot CHO$, aus Undecensäuremethylester beim Ozonisieren in Chlf. unter W.; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}O_3N_3$, Nadeln aus A., F. 94—96°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 448—51. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

James Riddick Partington, *Cholesterin und Fettsäuren*. Der Verlauf der Erstarrungspunktkurven von Gemischen des *Cholesterins* mit Stearin-, Palmitin- und Ölsäure bietet kein Anzeichen für die Existenz einer festen Verb. des Cholesterins mit einer dieser SS. (MOORE, WHITE, Journ. Path. Bact. 13. 5). Die Abscheidungen aus Gemischen mit Essigsäure oder Propionsäure verlieren zwar beim Erhitzen ca. 1 Mol. S., doch haben sie denselben F. wie im Gemisch, so daß auch hier die Existenz von Verb. nicht sicher ist. Bei langsamem Zusatz einer alkoh. Cholesterinlg. zu W. entsteht eine *kolloidale Cholesterinlg.*, die der von PORGES und NEUBAUER (Biochem. Ztschr. 7. 152; C. 1908. I. 1258) beschriebenen ähnlich ist. (Journ. Chem. Soc. London 99. 313—18. März. Manchester. Univ. Chem. Department. SCHUNCK Lab.) FRANZ.

I. Bellucci, *Über die direkte Synthese der Glyceride*. II. Mitteilung. (Forts. von BELLUCCI und MANZETTI, S. 1047.) Bei der Darst. des Systems: Glycerin + Fettsäure \rightleftharpoons Glycerid + W. ist von besonderer Bedeutung die fortwährende vollständige Entfernung des W. Die Rk. zwischen Glycerin und Fettsäure (Ölsäure, Palmitin- und Stearinsäure) beginnt im Vakuum bei etwa 180°. Nach Verss. von Vf. gelangt die direkte *Synthese der gewöhnlichen Glyceride mit fast theoretischer*

Ausbeute durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen von Fettsäure und Glycerin auf 200—250° unter gewöhnlichem Druck, wenn man das bei der Rk. entstehende W. fortwährend entfernt u. den atmosphärischen Sauerstoff mittels eines inerten Gasstromes (trockne CO₂) fernhält. Zweckmäßig hält man mittels eines geeigneten Rührers während des Erhitzens die Mischung Fettsäure-Glycerin gut emulgiert und vermehrt so stark die Berührungsfäche zwischen den reagierenden Verb. Das Vakuum wirkt bei der Synthese der Glyceride nur insoweit, als es auch ein inertes Medium bedingt u. für die fortwährende Entfernung des bei der Rk. entstehenden W. sorgt. In manchen Fällen (Synthese der Mono- und gemischten Glyceride) scheint die Esterifizierung im Vakuum den anderen Verff. überlegen zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 235—38. 19/2. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

R. Stollé, *Über die Darstellung von Oxalhydrazidsäureester*. Läßt man bei —10 bis —15° 15 g Hydrazinhydrat in 25 ccm A. auf 75 g Oxalester in 25 ccm A. einwirken und dunstet das Gemisch im Vakuum ein (nicht über 25°), so läßt sich der nach der Gleichung:



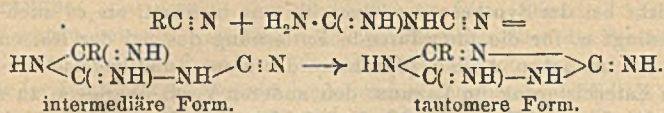
gebildete Oxalhydrazidsäureester leicht als *Benzalverbindung*, C₁₁H₁₁O₃N₂, nachweisen; dieselbe bildet farblose, stark lichtbrechende Krystalle, aus h. A., F. 133°. — Oxalhydrazidsäureesteroxalat, C₂H₅O₂C·CO·NH·NH₂, C₃O₄H₂, vom F. 108° wurde aus 7 g Hydrazinhydrat in 25 ccm A. bei —15° und 75 g offenbar Oxalsäure enthaltendem Oxalester in 25 ccm A. erhalten; die wss. Lsg. zeigt deutlich saure Reduktion, reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen, gibt mit CaCl₂ und essigsaurem Na einen in Mineralsäuren l. Nd. und mit Benzaldehyd obige Benzalverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 776—77. 25/3. [13/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

Giuseppe Inghilleri, *Photochemische Synthese der Kohlenhydrate*. I. Mitteilung. *Bildung von Sorbose*. Die B. von Kohlenhydraten in Pflanzen findet vielleicht (wie die künstliche Darst. von α-Acrose oder Formose) nur in Lsgg. statt, in denen Alkali- oder Erdalkalisalze vorhanden sind. Demgemäß angestellte Verss. der Belichtung eines Gemisches von 40% ig. Formollsg. und kristallisierter Oxalsäure (zur Lieferung von Kohlenoxyd) in zugeschmolzenen Glasröhren, deren Alkali- und Erdalkaliverbb. als Katalysatoren dienen konnten, durch Sonnenlicht bei —3 bis +20° ergaben denn auch neben der B. von CO₂ und Ameisensäure (Geruch) Resultate, welche die *photochemische B. von Sorbose* anzeigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 105—9. 18/3. 1911. [29/11. 1910.] Chem. Lab. Univ. Siena.)
BLOCH.

Z. Gruzewska, *Einige charakteristische Eigenschaften der Amylose und des Amylopektins*. Die rohe Kartoffelstärke läßt sich leicht in Amylose u. Amylopektin (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 359; C. 1909. II. 999) zerlegen. Das Amylopektin befindet sich in der Hülle, die Amylose im Inneren des Stärkekorns. Die Hülle des Stärkekorns ist ein Komplex aus Mineralsubstanz u. wirklichem Amylopektin. Die Amylose besitzt wie das Inulin die Eigenschaft, sich beim Altwerden oder unter der Einw. der Kälte spontan aus ihren Lsgg. abzuschcheiden. Diese Erscheinung haben MAQUENNE und ROUX mit Rückbildung bezeichnet und sie zur Reinigung der Amylose benutzt. Die *Rückbildung der Amylose* ist um so vollständiger, je reiner die Substanz war. Das gereinigte oder nicht gereinigte Amylopektin scheidet sich aus seinen Lsgg. weder beim Altern, noch unter dem Einfluß der Kälte ab. Läßt man ein Gemisch von Amylose u. Amylopektin oder Stärkekleister alt werden, oder unterwirft man diese Substanzen der Einw. der Kälte,

so reißt die ausfallende Amylose fast das gesamte Amylopektin mit nieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 785—88. [20/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. Ostrogovich, *Einwirkung der Nitrile auf das Cyanguanidin*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. S. 1120.) An die Stelle der Amidine können auch die entsprechenden Nitrile, z. B. Aceto- und Benzonitril treten, so nach dem Schema:

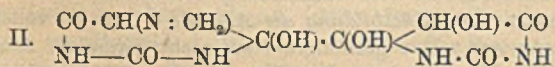
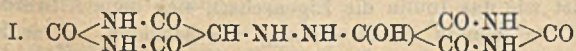


Zur Darst. des *Methylldiaminotriazins* werden 3 g Cyanguanidin und 3 cem Acetonitril 3 Stdn. im Einschmelzrohr bei 225—230° erhitzt (Ausbeute etwa 56% der theoretischen). Analog wurde *Phenylldiaminotriazin* durch 4—5-stdg. Erhitzen von 3 g Cyanguanidin und 5 g Benzonitril im Einschmelzrohr bei 190—200° gewonnen (Ausbeute 60% der theoretischen).

CRAIFALEANU erhielt aus Cyanguanidin und p-Tolunitril anscheinend das *p-Tolyldiaminotriazin* und aus Phenylacetonitril und Cyanguanidin das von ELZANOWSKI beschriebene *Phenylacetoguanamin* (Benzylldiaminotriazin), so daß also die Rk. allgemeiner Anwendbarkeit fähig zu sein scheint.

An Stelle des Cyanguanidins kann auch das Diguamid treten; so ergab z. B. ein äquimolekulares Gemenge von Benzamidinchlorhydrat und Diguamidacetat Phenylldiaminotriazin, allerdings in geringer Ausbeute. Auch aus Benzamidinchlorhydrat u. Guanylarnstoffacetat ließ sich das *Phenylaminooxytriazin* (Benzoguanid von ELZANOWSKI) gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 249 bis 252. 19/2.) ROTH-Cöthen.

William Holdsworth Hurtle und **William Ord Wootton**, *Die Reaktion zwischen Alloxan und Glycin*. Nach STRECKER (LIEBIGS Ann. 123. 363) unterscheidet sich *Glycin* von anderen α -Aminosäuren dadurch, daß es bei der Rk. mit *Alloxan* keinen Aldehyd gibt; auch PILOTY (LIEBIGS Ann. 333. 22; C. 1904. II. 768) erwähnt die B. von Formaldehyd nicht. Es bestätigte sich nun zunächst, daß die höheren α -Aminofettsäuren durch Alloxan u. ebenso durch Dimethylalloxan zu den um ein C ärmeren Aldehyden oxydiert werden; ferner wurde auch die Beschreibung der Rk. zwischen Glycin und Alloxan von PILOTY für richtig befunden. Unterwirft man aber die als purpursaures Glycin beschriebene Substanz nur einer mkr. Unters., so hat man sofort den Eindruck eines nichthomogenen Stoffes. Wie hiernach zu erwarten, verläuft die Rk. in komplizierterer Weise, und zwar lassen sich in verd. Lsgg. deutlich mehrere Reaktionsstufen unterscheiden. Das beim Zusammengeben molekularer Mengen Alloxan und Glycin entstehende Murexid verschwindet unter CO_2 -Entw., worauf sich eine mit dem Uramil nahe verwandte Substanz (I.) abscheidet; nun wird die Lsg. beim Erhitzen gelb und entwickelt beim Kochen Formaldehyd; gleichzeitig scheidet sich 2,4,6,2',4',5',6'-Heptaoxy-5-methylenamino-4,5,4',5'-tetrahydro-4,4'-dipyrimidyl (II.) ab, das von PILOTY als Uramyl-essigsäure beschrieben wurde. Das in der Lsg. bleibende amorphe Prod. spaltet leicht Oxalsäure ab, die aus dem aufgespaltenen Pyrimidinkern



stammen dürfte. Den Verlauf der Rk. kann man so deuten, daß Glycin in $\text{>CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ zerfällt; das >CH_2 reduziert Alloxan zu Dialursäure unter B. von

Formaldehyd; Alloxan und Dialursäure geben das nachweislich vorhandene Alloxanthin und dieses mit NH_3 Murexid.

Tyrosin, *Tryptophan*, *Cystin* u. *Glucosamin* geben mit Alloxan starke Murexidfärbungen; *Pepton* und *Gelatine* geben in der Hitze eine schwache, Casein keine Färbung. Diese Reaktionen dürften in mehrfacher Hinsicht von biologischem Interesse sein.

Experimentelles. Beim Kochen einer wss. Lsg. von Alloxan u. α -Aminobuttersäure entsteht *Propionaldehyd*. — Zur Isolierung des *Murexids*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_3$, fügt man eine wss. Lsg. von 2 Mol. Alloxan zu einer Lsg. von 1 Mol. Glycin und 1 Mol. NH_3 ; analog erhält man saures purpursaures Na. — *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_6$ (I.) gewinnt man am besten aus einer verd. wss. Lsg. von je 1 Mol. Glycin u. Alloxan bei gewöhnlicher Temp., rötliche, torpedoähnliche Krystalle; liefert bei wiederholtem Auflösen in NaOH und Fällen mit HCl Uramil. — *2,4,6,2',4',5',6'-Heptaoxy-5-methylenamino-4,5,4',5'-tetrahydro-4,4'-dipyrimidyl*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_6\text{H}_2\text{O}$ (II.), gelbliche Prismen aus W., wird bei 165° dunkelpurpurn, sintert bei 250° unter B. eines weißen Sublimats, schm. aber nicht unter 300° , wl. in organischen Fl.: die Formel II. erklärt die B. von Formaldehyd bei der Hydrolyse, die stark reduzierende Eigenschaft, die stark saure Natur und die B. von Alloxan und CH_2O bei Einw. von verd. HNO_3 ; liefert mit NH_3 *Verb.* $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$, weiße, kleine Nadeln, swl., die ein Amid der vorstehenden *Verb.* zu sein scheint. (Journ. Chem. Soc. London 99. 288—96. März. London. ST. BARTHOLOMEW'S Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

Charles Watson Moore, α -*p*-Oxy-m-methoxyphenyläthylamin und die Spaltung des α -*p*-Oxyphenyläthylamins. Um einen weiteren Beitrag zur Frage nach der physiologischen Wrkg. optischer Antipoden (CUSHNY, Journ. of Physiol. 38. 259; C. 1909. I. 1494) zu gewinnen, wurde das α -*p*-Oxyphenyläthylamin (TUTIN, CATON, HANN, Journ. Chem. Soc. London 95. 2113; C. 1910. I. 659) in seine Komponenten zerlegt, die jedoch nach Verss. von H. H. DALE gleiche Wrkg. haben. Aus Acetovanillon dargestelltes α -*p*-Oxy-m-methoxyphenyläthylamin ist physiologisch etwas schwächer wirksam als die methoxyfreie Substanz.

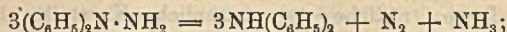
Experimentelles. α -*p*-Oxy-m-methoxyphenyläthylamin, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus Acetovanillonoxim bei der Reduktion mit Na-Amalgam und verd. Methylalkohol, Prismen aus A., F. 158° , in Lg. wenig beständig. — $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, Krystalle aus A. + Essigester. — *Dibenzoylderivat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, Tafeln aus A., F. 178° , liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH α -*p*-Oxy-m-methoxy-N-benzoylphenyläthylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln aus A., F. 168° .

l- α -*p*-Oxyphenyläthylamin-d-campfersulfonat, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{NS}$, Tafeln aus A., F. 203 bis 205° , ll. in W., h. A., $[\alpha]_D = +11,0^\circ$ (0,4838 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — *l*-Dibenzoyl- α -*p*-oxyphenyläthylamin, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln aus A., F. 210° , $[\alpha]_D = -19,0^\circ$ (0,3502 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH *l*- α -*p*-Oxy-N-benzoylphenyläthylamin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus verd. Methylalkohol, schm. wasserfrei bei 144° , $[\alpha]_D = -52,7^\circ$ (0,2150 g wasserfreier Substanz in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — Das d-Campfersulfonat der d-Base konnte nicht ganz rein erhalten werden. — *d*-Dibenzoyl- α -*p*-oxyphenyläthylamin, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle aus Essigester, F. 210° , $[\alpha]_D = +18,4^\circ$ (0,3348 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — *d*- α -*p*-Oxy-N-benzoylphenyläthylamin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus verd. Methylalkohol, schmilzt wasserfrei bei 144° , $[\alpha]_D = +54,6^\circ$ [0,1494 g (wasserfrei) in 20 ccm der Lsg. in Chlf.]. (Journ. Chem. Soc. London 99. 416—21. März. London. The WELLCOME Chem. Research Lab.)

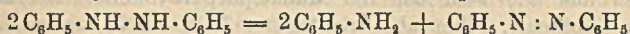
FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway und **Montague Aldridge**, *Die Autoreduktion der Hydrazine*. Aromatische Hydrazine unterliegen schon bei gewöhnlicher Temp.

einer gleichzeitigen Reduktion und Oxydation, die bei erhöhter Temp. sehr viel schneller verläuft. Die Prodd. dieser Umwandlung sind durch den Typus des Hydrazins bestimmt. So zerfällt *Phenylhydrazin* bei 12-stdg. Kochen unter Rückfluß quantitativ nach: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$; momentan tritt diese Rk. ein, wenn man Phenylhydrazin über dunkelrotglühendes, poröses Porzellan leitet. *o*- u. *p*-Tolylhydrazin zerfallen noch leichter in analoger Weise. Beim *p*-Bromphenylhydrazin wird die Gasentw. schon bei 140° lebhaft; ohne weitere Wärmezufuhr steigt die Temp. schnell auf 210°, wo eine stürmische Zers. eintritt; die Hauptprodd. sind Brombenzol und *p*-Bromanilin. Die *Naphthylhydrazine* zeigen schon bei gewöhnlicher Temp. merkliche Selbstzers. *asymm.* *Diphenylhydrazin* zers. sich erst bei ca. 260° nach:



analog zerfällt *asymm.* *Phenylmethylhydrazin* in N_3 , NH_3 u. Methylanilin. *asymm.* *Diphenylhydrazin* (Hydrazobenzol) setzt sich bei 200° quantitativ nach:



zu Anilin und Azobenzol um; *symm.* Ditolylhydrazin verhält sich ebenso; Monoacetylhydrazobenzol liefert Anilin, Acetanilid u. Azobenzol. Es handelt sich also um eine ganz allgemeine Rk. (Journ. Chem. Soc. London 99. 404—S. März. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

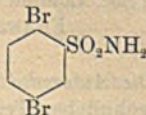
FRANZ.

Harold Davies und Frederic Stanley Kipping, *Verschiedene Methoden der Anwendung Grignardscher Reagenzien*. In den meisten Fällen kann man die wegen der B. von KW-stoffen oft mit Verlust verknüpfte Darst. der GRIGNARDSCHEN Verb. vermeiden, indem man das Gemisch des Halogenids mit der zu kondensierenden Verb. zu dem mit Ä. überschichteten Mg gibt; bisher hat sich dieses Verf. nur beim Aceton als unbrauchbar erwiesen, da in Ggw. dieses Ketons die Einw. des Mg auf das Halogenid ganz ausbleibt. Das Verf. wurde an einer Reihe von Aldehyden, Ketonen und Estern, sowie am SnCl_4 erprobt.

Experimentelles. *Phenyläthylcarbinol*, aus Benzaldehyd u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Kp.₅₀ 131 bis 132°, Kp.₇₃₀ 210—211°. — *Benzylmethyläthylcarbinol*, aus Methyläthylketon und Benzylchlorid, Kp.₇₄₇ 215—225° (unter Abspaltung von W.). — *Triäthylcarbinol*, aus Diäthylketon und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Kp.₇₄₇ 130—140°. — *Benzyläthylpropylcarbinol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, aus Äthylpropylketon und Benzylchlorid, Kp.₆₀ 186°. — *Dibenzyläthylcarbinol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$, aus Propionsäureäthylester und Benzylchlorid, farblose Fl., Kp.₁₃ 193°; liefert mit PBr_3 in trockenem Ä. *α -Brom- α -dibenzylpropan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, farblose Prismen aus PAe., F. 58—59°, nicht unzers. destillierbar. (Journ. Chem. Soc. London 99. 296—301. März. Nottingham. Univ. College.)

FRANZ.

J. H. Kastle, *Über die Umlagerung von Benzolsulfonyldibromamid in Dibrombenzolsulfamid durch konzentrierte Schwefelsäure*. Das Benzolsulfonyldibromamid zeigt im physikalischen und chemischen Verhalten mancherlei Analogie zum Tribromphenolbromid. Letzteres geht unter dem Einfluß von konz. H_2SO_4 quantitativ in Tetrabromphenol über. In der Tat reagiert auch Benzolsulfonyldibromid mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. momentan und heftig, unter Eiskühlung allmählich, und wird dabei zum großen Teil in ein Dibrombenzolsulfonamid, farblose, mkr., prismatische Krystalle (aus A.) vom F. 194°, wahrscheinlich die *p*-Verb. (Formel nebenst.) umgewandelt (F. der *p*-Verb. 193°). Das 1,3,4-Dibrombenzolsulfonamid schm. bei 190°. Bei der vorsichtigen Einw. von konz. H_2SO_4 wurde daneben eine in W. leichter l., weiße, krystallinische Verb. vom F. 135—140° erhalten, welche nur 36% Br enthält, und aus welcher Kalk auch



NH₃ in Freiheit setzte. (Amer. Chem. Journ. 45. 219—23. März. [Januar.] Univ. Virginia.)
BLOCH.

Otto Diels und Erich Andersonn, *Über Benzaldiacetyl*. (I. [vorläufige] Mitteilung.) Die Darst. von ungesättigten 1,2-Diketonen des Typus $>C:CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ durch direkte Kondensation von Aldehyden mit Diacetyl läßt sich infolge der Empfindlichkeit dieses Diketons gegen selbst schwach alkal. wirkende Kondensationsmittel nicht durchführen. Von den Derivaten des Diacetyls lassen sich der Methyläther des Oxims, das Phenylhydrazon und Methylphenylhydrazon mit Benzaldehyd zu Verb. wie $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ kondensieren. Die Überführung der letzteren in das *Benzaldiacetyl*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, gelingt nicht, läßt sich aber an dem auf analoge Weise gewonnenen Monoacetylhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot COCH_3) \cdot CH_3$, wenn auch in wenig glatter Weise, durchführen. — *Benzaldiacetylmethylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Aus Diacetylmethylphenylhydrazon und Benzaldehyd in methylalkoh. NaOH. Citronengelbe Nadeln aus Essigester, F. 138—139°, meist ll. außer in Methylalkohol und PAe. — *Benzaldiacetylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Aus Diacetylphenylhydrazon und Benzaldehyd in alkoh. NaOH bei 37°. Gelbe Nadeln, F. 189—190° (korr.); zl. in Ä., Aceton, Chlf., weniger l. in A. und Bzl., fast unl. in PAe. — *Benzaldiacetylmonoacetylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Aus Diacetylmonoacetylhydrazon, Benzaldehyd und Barytwasser. Grünlich schimmernde Nadeln aus Essigester, F. 185 bis 186°, meist zwl., l. in ca. 23 Tln. Essigester. — *Benzaldiacetyl*. Aus dem Acetylhydrazon mittels verd. H₂SO₄. Gelbe Blättchen aus niedrigsd. PAe., F. 52—53°; ll. in A., Chlf., Ä., weniger l. in PAe. und W.; besitzt einen intensiven, charakteristischen Geruch. Geht im Laufe einiger Tage in eine fast farblose Verb. über, die aus A. in grünlichen, bei 168—169° schm. Nadeln kristallisiert und in PAe. swl. ist. Das Diketon gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. das oben beschriebene Phenylhydrazon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 883—88. 8/4. [27/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

James Codrington Crocker und Frank Matthews, *Die Pikraminobenzoesäuren und ihre Salze*. Die Pikraminobenzoesäuren (WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 426; C. 1900. I. 593) haben eine große Neigung, saure Salze zu bilden, obwohl sie selbst in Aceton monomer sind. Diese Salze sind zwl. in W. u. werden leicht hydrolysiert; bei der schwach sauren Natur der SS. und ihrer geringen Löslichkeit wird die Hydrolyse leicht vollständig. Der Zusatz einer zur völligen Zers. nicht ausreichenden Menge W. führt zu einem Gleichgewicht, das beim sauren K-Salz der o-Säure näher untersucht wurde. Die normalen Salze dieser SS. sind ll. in W. und selbst in sd. Lsg. kaum hydrolysiert.

Experimentelles. *o-Pikraminobenzoesäure*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus Pikrylchlorid und o-Aminobenzoesäure in verd. A. in Ggw. von NaOH, goldgelbe Nadeln aus A., F. 270°, wl. in W., zl. in sd. A., Aceton, unl. in Ä.; bei 25° enthält die gesättigte wss. Lsg. 0,043 g in 100 g; bei 50° enthalten 100 cem alkoh. Lsg. 0,482 g. — Saures Na-Salz, $NaH(C_{13}H_7O_8N_4)_2$, rote Nadeln aus etwas verd. A., zers. sich bei 140°. — $KH(C_{13}H_7O_8N_4)_2$, rote, sechsseitige Tafeln. — $NH_4H(C_{13}H_7O_8N_4)_2$, rote Nadeln. — $Ag \cdot C_{13}H_7O_8N_4$, dunkelrot, unl. in W., A., Ä. — Saures Methylaminsalz, $CH_3N(C_{13}H_7O_8N_4)_2$, gelbrote Nadeln, F. 234—235° (Zers.). — Saures Äthylaminsalz, $C_2H_7N \cdot (C_{13}H_7O_8N_4)_2$, dunkelrote Prismen, F. 242° (Zers.). — Saures Anilinsalz, $C_6H_7N \cdot (C_{13}H_7O_8N_4)_2$, rotgelbe Prismen, F. 264—265° (Zers.). — Saures Pyridinsalz, $C_5H_5N \cdot (C_{13}H_7O_8N_4)_2$, gelbrote, sechsseitige Tafeln, verliert bei ca. 140° Pyridin.

m-Pikraminobenzoensäure, hellgelbe Tafeln oder Nadeln aus verd. A., F. 234 II. in Eg., Aceton, wl. in A., W., unl. in Ä.; 100 cem der alkoh. Lsg. enthalte bei 50° 1,200 g. — Saures Na-Salz, $\text{NaH} \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4)_2$, rote, etwas hygroskopisch Tafeln. — $\text{KH} \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4)_2$, rote Nadeln. — $\text{K} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4$, gelbliche Krystalle. — Saures Methylaminsalz, $\text{CH}_3\text{N} \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4)_2$, dunkelrote Krystalle ohne bestimmte F. oder gelbrote Tafeln, F. 164—166° (Zers.). — Saures Äthylaminsalz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4)_2$, hellgelbe Tafeln, F. 188°. — Saures Guanidinsalz, $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4)_2$, F. 246°. — *p*-Pikraminobenzoensäure, gelbliche Blättchen, F. 235°, wl. in A., Aceton II. in Eg., unl. in W., Ä.; 100 cem alkoh. Lsg. enthalten bei 50° 0,220 g. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4$; braungelbe Nadeln. — $\text{KH} \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4)_2$, braune Nadeln. — $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4$, dunkelrote Nadeln, die bei 210° hellgelb werden und sich schließlich ohne zu schm., zers. — Saures Methylaminsalz, $\text{CH}_3\text{N} \cdot (\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4)_2$, rötlich golden Nadeln, F. 204°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 301—13. März. Chelsea, S.W. Polytechn. Chem. Department.)

FRANZ.

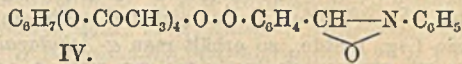
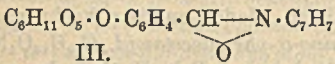
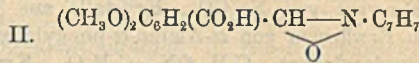
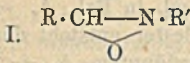
Rud. Wegscheider, Notiz über α -Phenyltricarballylsäure. Die von HECHT (Monatshefte f. Chemie 24. 371; C. 1903. II. 496) beschriebene krystallwasserhaltige α -Phenyltricarballylsäure schm., wie eine Nachprüfung des früheren Präparates ergeben hat, in geschlossener Capillare ohne auffällige Gasentw. bei 110—115° wird bei 165—173° wieder fest und schm. dann neuerdings bei 196—201° ohne auffällige Gasentw. Es ist möglich, daß die S. mit der von STOBBE und FISCHER (LIEBIGS Ann. 315. 245; C. 1901. I. 677) beschriebenen α -Phenyltricarballylsäure vom F. 199° identisch ist. Es kann aber auch Stereoisomerie vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 908—9. 8/4. [9/3.] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Johannes Soheiber, Zur Kenntnis der N-Alkylaldoxime. Vf. hat in vorliegender Arbeit versucht, eventuell existierende, optisch-aktive Konfigurationen von N-Alkylaldoximen, deren Formel (I.) nicht nur das Auftreten N-stereoisomerer Formen voraussetzt, sondern die auch wegen des asymmetrischen Charakters des C-Atoms Spaltbarkeit in optisch-aktive Formen erwarten läßt, nachzuweisen. Dies war jedoch auf keine Weise möglich. Trotzdem stehen der Auffassung einer anderen Konstitution für N-Alkylaldoxime Bedenken entgegen. So braucht die nur wenig beständige Carbazoxygruppe nicht unbedingt imstande zu sein, die event. primär gebildeten labilen N-Stereoisomeren gegen Umwandlung zu schützen, das asymm. C-Atom kann eine hohe Racemisierungsgeschwindigkeit aufweisen, wodurch die Isolierung aktiver Formen von N-Äthern mindestens sehr erschwert werden würde, und auch andere Gründe (vgl. das Original) sind für den negativen Ausfall der Verss. in Betracht zu ziehen.

Die Gewinnung der aktiven Formen erschien in erster Linie bei solchen N-Alkylaldoximen möglich, die sich infolge Besitzes einer genügend sauren Gruppe mit opt.-akt. Basen zu Salzen vereinigen konnten (nach Verss. von H. Fleischmann): N-Benzylopiänsäurealdoxim, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ (II.); B. aus Opiänsäure und β -Benzylhydroxylamin beim Erhitzen in A.; weiße Krystalle, aus A., F. 153°; l. in Na_2CO_3 . Die Darst. von Salzen mit aktiven Alkaloiden machte Schwierigkeiten; erhalten wurde nur das Cinchoninsalz, $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$: Nadeln, aus W., F. 97°; verliert im Exsiccator das Krystallwasser und schm. dann bei 115—117°; geht an der Luft wieder in das Hydrat über; $[\alpha]_D^{20} = +78,15^\circ$ (0,4319 g in 25 cem A.); da die nach Zusatz von NH_3 filtrierte, wss. Lsg. sich als völlig inaktiv erwies, lag dem Salz kein aktiver N-Äther zugrunde.

Da nach E. FISCHER u. a. (Literatur vgl. Original) die Ausbildung eines asymm. C-Atoms an bereits aktiven Komplexen oft unter Bevorzugung der einen oder anderen Lagerungsmöglichkeit erfolgt, so war bei der Vereinigung eines aktiven

Aldehyds mit einem β -substituierten Hydroxylamin mit der event. Entstehung eines Gemisches von opt.-isomeren N-Äthern zu rechnen, deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation möglich sein konnte. Zur experimentellen Prüfung (zum Teil nach Verss. von K. Kloppe) wurden folgende Äther dargestellt: *N-Benzylhelicinaldoxim*, $C_{20}H_{23}O_7N + H_2O$ (III), B. aus Helicin mit β -Benzylhydroxylamin beim Erwärmen in A.; weiße Nadelchen, aus A. oder W., F. 165°; in A., Ä., Bzl., Chlf. und W. nur in der Wärme reichlicher l.; $[\alpha]_D^{20} = -56,82^\circ$ (0,2970 g in 25 ccm A.); erwies sich trotz beliebiger Variation der Krystallisationsbedingungen als vollkommen einheitlich, da das Helicin $[\alpha]_D = -47,04^\circ$ (vgl. SOROKIN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 37. 332) zeigt, das Oxim $[\alpha]_D^{20} = -78,32^\circ$ (0,2825 g in 25 ccm A.) u. das Phenylhydrazon $[\alpha]_D^{20} = -38,91^\circ$ (0,4080 g in 25 ccm A.) (vgl. TIEMANN u. KEES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1662), ist aus dem Betrage der Drehungen der N-Alkylhelicinoxime kein Rückschluß auf deren Symmetrieverhältnisse möglich.



N-Phenylhelicinaldoxim, $C_{19}H_{21}O_7N + H_2O$, weiße Nadelchen, F. 180°; $[\alpha]_D^{20} = -59,27^\circ$ (0,6370 g in 50 ccm A.); ließ sich durch Krystallisation nicht in isomere Bestandteile spalten; nimmt an der Luft oder bei der Krystallisation aus W. noch weitere 2 Mol. H_2O auf u. schm. dann bei 125°; das Trihydrat gibt im Exsiccator wieder 2 Mol. H_2O ab. — Die Abspaltung der Glucose mittels Emulsin (in W. bei 40–45° mehrere Tage lang) führte zu dem *N-Phenylsalicylaldoxim* vom F. 117°, das sich als optisch-inaktiv erwies. Bei Verwendung von SS. erfolgte nicht nur Abspaltung des Zuckers, sondern auch Zers. des N-Alkylaldoxims. — Die Kondensation von Tetraacetylhelicin mit β -Phenylhydroxylamin in Bzl.-Lsg. einerseits u. von β -Acetobromglucose mit dem Na-Salz des N-Phenylsalicylaldoxims in Ä. + W. andererseits, führte zu Stoffen von völliger Identität: *N-Phenyltetraacetylhelicin-oxim*, $C_{27}H_{20}O_{11}N + H_2O$; weiße Krystalle, F. 166°; ll. in Bzl.; $[\alpha]_D^{20} = -29,68^\circ$ (1,4822 g in 25 ccm Bzl.), bezw. $-28,45^\circ$ (0,1494 g in 25 ccm Bzl.), bezw. -28° (0,1252 g in 20 ccm Bzl.). — Das Natrium-N-phenylsalicylaldoxim, $C_{13}H_{10}O_2N \cdot Na$, konnte leicht aus N-Phenylsalicylaldoxim in absol. A. mit Natriumäthylat erhalten werden; hellgelbe Blättchen, sl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 761–69. 25/3. [7/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) BUSCH.

Charles Hugh Clarke und Francis Francis, *α -Amino- α -phenylacetamid und einige seiner Derivate*. α -Aminophenylacetamid, $C_8H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht sehr leicht aus Mandelsäurenitril und alkoh. NH_3 in Ggw. von KOH, das eine partielle Hydrolyse der CN-Gruppe bewirkt; es läßt sich leicht in Phenylhydantoin überführen, doch gelang es nicht, einen sechsgliedrigen Ring aus ihm zu erhalten.

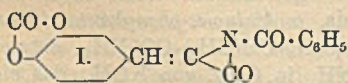
Experimentelles. Zur Isolierung des Aminoamids stellt man am besten seine Benzalverb. her und spaltet diese mittels Phenylhydrazin. *α -Benzal-amino- α -phenylacetamid*, $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, aus 10 g Benzaldehydcyanhydrin, 7 g Benzaldehyd, 10 ccm 15%ig. KOH und 10 ccm wss. NH_3 (D. 0,880) in so viel A., daß alles gel. ist, farblose Tafeln aus Bzl., F. 120–121°, unl. in W., l. in h. Bzl., A. — *α -Amino- α -phenylacetamid*, $C_8H_{10}ON_2$, farblose Tafeln aus Bzl. + A., F. 130°, ll. in W., A., wl. in Ä., fast unl. in Bzl. — *Salicyl-derivat*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, Krystalle aus heißem A., F. 150°. — *o-Methoxybenzalderivat*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 174–175°. — *p-Methoxybenzalderivat*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, farblose Nadeln aus A., F. 164–165°. — *β -Carbamylphenylmethylaminocrotonsäure-*

äthylester, $C_{14}H_{18}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, aus α -Phenyl- α -aminoacetamid und Acetessigester in A. beim Erhitzen mit wenig Natriumäthylat, farblose Nadeln aus verd. A., F. 150°, wl. in Bzl., Ä. — Das entsprechende Derivat des Äthylacetessigesters hat F. 132°.

α -Carbomethoxyamino- α -phenylacetamid, $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, aus α -Amino- α -phenylacetamid in wss. Na_2CO_3 und Chlorameisensäuremethylester, farblose Tafeln aus verd. A., F. 210°, ll. in h. W., A. — α -Carbäthoxyamino- α -phenylacetamid, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, Nadeln aus verd. Pyridin, F. 202°, liefert beim Erwärmen mit verd. HCl α -Carbäthoxyamino- α -phenyllessigsäure, $C_{11}H_{13}O_4N$, F. 118°. — Phenylhydantoin, aus α -Carbomethoxy- oder α -Carbäthoxyamino- α -phenylacetamid beim Erwärmen mit alkoh. KOH u. Ansäuern der mit W. verd. Lsg., F. 178°. — α -Chloracetylamino- α -phenylacetamid, $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH_2$, aus Chloracetylchlorid u. α -Amino- α -phenylacetamid in Bzl., in Gegenwart von Na_2CO_3 , Krystalle aus W., F. 170°, wl. in Bzl., Ä. — Bei kurzen Erwärmen von α -Amino- α -phenylacetamid mit Oxalester entsteht das Salz der Äthyloxalsäure, $C_8H_{10}ON_2 \cdot C_4H_6O_4$, Krystalle aus verdünntem A. + Essigester, F. 195° (Zers.), das sich bei weiterem Erhitzen wieder auflöst; kocht man diese Lsg. 1 Stde., so erhält man α -Äthylloxalylamino- α -phenylacetamid, $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 116°, das mit alkoh. KOH ein K-Salz liefert, aus dem Säuren α -Oxalylamino- α -phenylacetamid, $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Nadeln aus Essigester, F. 180° (Zers.), l. in A., W., freimachen.

α -p-Methoxybenzylamino- α -p-methoxyphenylacetamid, $C_{17}H_{18}O_3N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(N) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, aus Anisaldehyd, Anisaldehydecyanhydrin u. NH_3 in Ggw. von KOH, Krystalle aus A. + Bzl., F. 141°, liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Bzl. α -Amino- α -p-methoxyphenylacetamid, $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Nadeln aus Bzl. + A., F. 134°. — Benzoylderivat, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, Krystalle aus A., F. 184°. — Carbäthoxyderivat, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, Krystalle aus W., F. 223°, liefert bei Einw. von alkoh. KOH und Ansäuern p-Methoxyphenylhydantoin, $C_{10}H_{10}O_3N_2$, Krystalle aus W., F. 188—189°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 319—25. März. Bristol. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Casimir Funk, *Synthese des d,l-3,4-Dioxyphenylalanins*. Zur Synthese des 3,4-Dioxyphenylalanins, das vielleicht die natürliche Stammsubstanz des Adrenalins ist, wurden zunächst 60 g 3,4-Carbonyldioxybenzaldehyd mit 66,5 g Hippursäure durch 1-stdg. Erhitzen mit 112 g Essigsäureanhydrid und 30 g Natriumacetat zum α -Benzoylamino-3,4-carbonyldioxyzimtsäurelactimid, $C_{17}H_{16}O_5N$ (I), gelbe Tafeln,



F. ca. 238°, unl. in den gewöhnlichen Fl., kondensiert, das beim Erhitzen mit 10%ig. $NaOH$ in α -Benzoylamino-3,4-dioxyzimtsäure, $C_{14}H_{13}O_5N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, gelbe Tafeln aus A., F. 210—215°, sublimiert, übergeht. Diese liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam d,l- α -Benzoylamino-3,4-dioxy- β -phenylpropionsäure, $C_{16}H_{16}O_5N$, Krystalle aus W. mit $1H_2O$, schm. wasserfrei bei 190—195°, unl. in Bzl., ll. in h. W., A., Eg., Essigester. — d,l-3,4-Dioxyphenylalanin, $C_9H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, aus der N-Benzoylverb. beim Kochen mit 60 Tln. 20%ig. HCl, Krystalle aus W., F. 263—272°; wird in neutraler oder alkal. Lsg. zu einem schwarzen Pigment oxydiert; gibt mit HNO_3 eine rote, mit $FeCl_3$ eine grüne, mit MILLON'S Reagens eine orange Färbung; wirkt reduzierend. (Journ. Chem. Soc. London 99. 554—57. März. Chelsea. LISTER Inst.) FRANZ.

Hans Stobbe, *Die Fulgide*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3674; C. 1905. II. 1723; LIEBIG'S Ann. 349. 333. 361; C. 1906. I. 350. 1016; LIEBIG'S Ann. 359.

1; C. 1908. I. 2167 u. a. a. O.) Die *Fulgide* leiten sich von einem Butadien- β,γ -dicarbonsäureanhydrid (I.) ab durch Einführung von Kohlenwasserstoffradikalen an Stelle der α - u. δ -Wasserstoffatome. Vf hat jetzt an 44 Fulgiden die *Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution* sowie die thermochromen Erscheinungen studiert. Außerdem behandeln die folgenden Arbeiten einige bisher noch nicht erwähnte Isomeriefülle, Färbeyerss. und die Synthesen der den Fulgiden entsprechenden *Fulgensäuren* (II.) mit ihren Nebenprodd.

I. *Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Fulgide*. Die Körperfarben der Fulgide sind sehr verschieden. Die aliphatischen Fulgide sind farblos, die Monoarylfulgide grüngelb bis dunkelgelb, die Diarylfulgide citronengelb bis orangerot, die Triarylfulgide orangerot bis dunkelrot, die Tetraarylfulgide rot, purpurn bis braun. Vf. hat die Absorptionsspektren der Fulgide in $\frac{1}{32}$ -n. Chlf.-Lsg. untersucht und photographiert und gibt im Original die Photogramme folgender Verbb.: 1. α -Phenyl- δ,δ -dimethylfulgid, 2. α -Phenyl- α,δ,δ -trimethylfulgid, 3. α -p-Tolyl- δ,δ -dimethylfulgid, 4. α -Cumyl- δ,δ -dimethylfulgid, 5. α -o-Nitrophenyl- δ,δ -dimethylfulgid, 6. α -m-Nitrophenyl- δ,δ -dimethylfulgid, 7. α -p-Nitrophenyl- δ,δ -dimethylfulgid, 8. α -o-Methoxyphenyl- δ,δ -dimethylfulgid, 9. α -Anisyl- δ,δ -dimethylfulgid, 10. α -Veratryl- δ,δ -dimethylfulgid, 11. α -Piperonyl- δ,δ -dimethylfulgid, 12. α,δ -Diphenylfulgid, 13. α,δ -Diphenyl- δ -methylfulgid, 14. α,α -Diphenyl- δ,δ -dimethylfulgid, 15. α -Anisyl- δ -phenylfulgid, 16. α -Piperonyl- δ -phenylfulgid, 17. α,δ -Dicumylfulgid, 18. α,δ -Dianisylfulgid, 19. α,δ -Diveratrylfulgid, 20. α,δ -Dipiperonylfulgid, 21. α,δ,δ -Triphenylfulgid, 22. α -p-Tolyl- δ,δ -diphenylfulgid, 23. α -Cumyl- δ,δ -diphenylfulgid, 24. α -p-Chlorphenyl- δ,δ -diphenylfulgid, 25. α -o-Nitrophenyl- δ,δ -diphenylfulgid, 26. α -m-Nitrophenyl- δ,δ -diphenylfulgid, 27. α -p-Nitrophenyl- δ,δ -diphenylfulgid, 28. α -o-Methoxyphenyl- δ,δ -diphenylfulgid, 29. α -Anisyl- δ,δ -diphenylfulgid, 30. α -Veratryl- δ,δ -diphenylfulgid, 31. α -Piperonyl- δ,δ -diphenylfulgid, 32. $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tetra-phenylfulgid, 33. α -Styryl- δ,δ -dimethylfulgid, 34. α -Styryl- δ -phenylfulgid, 35. α -Styryl- δ,δ -diphenylfulgid, 36. α -Diphenylen- δ,δ -dimethylfulgid, 37. α -Phenyl- δ -diphenylen-fulgid, 38. α -Diphenylen- δ,δ -diphenylfulgid. Außerdem wurde α -Piperonyl- δ -naphthyl- δ -methylfulgid untersucht.

Das Beobachtungsmaterial zeigt, daß man einerseits durch Angliederung nicht chinoider Benzolringe an dem chinoiden Fulgidkern, andererseits durch Einführung auxochromer Substituenten in die vorhandenen Phenylreste Fulgide von stufenweise wechselnden Farbnuancen erzeugen kann. Auch die Einschlebung chromophorer Äthylengruppen zwischen den Fulgidkern und die Aryle (33—35) zeigt einen bathochromen Effekt. Ebenso vertieft sich die Farbe durch Einführung eines Naphthylrestes für einen Phenylrest und durch Einführung des Diphenylenrestes für zwei Phenylreste (36—38).

II. *Thermochromieerscheinungen*. Die Fulgide zeigen bei verschiedenen Temp. verschiedene Farben, u. zwar bedingt Wärmezufuhr Vertiefung, Wärmeentziehung Aufhellung der Farbe. In der folgenden Zusammenstellung sind die Fulgide mit den im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Nummern bezeichnet. Von den jedesmal angegebenen Farbnuancen ist die erste diejenige bei Zimmertemperatur, die zweite diejenige bei -80 , bezw. -180° und die dritte diejenige bei einer Temp., die etwa 10° unterhalb des F. liegt. 1. Hellgelb-Gelbweiß-Citronengelb. — 2. Gelbgrün-Farblos-Gelb. — 3. Schwefelgelb-Gelbweiß-Citronengelb. — 4. Schwefelgelb-Gelbweiß-Goldgelb. — 5. Wie 3. — 6. Gelbweiß-Gelbweiß-Citronengelb. — 7. Hellorange-Schwefelgelb-Orange. — 8. Gelb-Farblos-Goldgelb. — 9. Gelb-Schwefelgelb-Citronengelb. — 10. Gelb-Schwefelgelb-Chromgelb. — 11. Dunkelgelb-Schwefelgelb-Hellorange. — 12. Citronengelb-Gelbweiß-Braun. — 13. Citronengelb-Gelbweiß-Hellbraun. — 14. Wie 13. — 15. Hellorange-Chromgelb-Braun. — 16. Hellorange-Citronengelb-Braun. — 17. Orangerot-Orangegelb-Purpurn. — 18. Chromgelb-

Gelb-Dunkelbraun. — 19. Zinnoberrot-Hellrot-Dunkelviolett. — 20. Orange-Citronengelb-Orangerot. — 21. Orangerot-Hellorange-Braunrot. — 22. Wie 21. — 23. Rot-Orangerot-Blutrot. — 24. Orangerot-Hellorangerot-Granatrot. — 25. Orangerot-Chromgelb-Rot. — 26. Orangerot-Orangegelb-Blutrot. — 27. Orange-Hellorange-Purpurn. — 28. Rot-Orangerot-Dunkelrot. — 29. Orangerot-Hellorangerot-Kirschrot. — 30. Rubinrot-Kupferrot-Granatrot. — 31. Rot-Bräunlichgelb-Dunkelrot. — 36. Orange-Citronengelb-Orangerot. — 37. Dunkelrot-Orangegelb-Purpurn. — 38. Bordeauxrot-Kirschrot-Dunkelblau. Ferner: α -Furyl- δ,δ -dimethylfulgid. Hellorange-Schwefelgelb-Orange. — α -Furyl- δ,δ -diphenylfulgid. Orangerot-Orange-Bordeauxrot. — α,δ -Difurylfulgid. Rotbraun-Gelbbraun-Blutrot.

Vf. erläutert dann ausführlich den Unterschied zwischen *Thermochromie* (d. h. allmählicher Farbänderung mit der Temp.) und andersartigen Farbänderungen monotroper oder enantiotroper Stoffe die entweder nicht umkehrbar sind oder plötzlich eintreten. Auch wird darauf aufmerksam gemacht, daß die thermochromen Erscheinungen der Fulgide nicht zu verwechseln sind mit den phototropen Zustandsänderungen (LIEBIGS Ann. 359. 1; C. 1908. I. 2167), die dieselben Stoffe gerade besonders ausgeprägt zeigen, d. h. die durch Belichtung hervorgerufen werden und in der Dunkelheit allmählich von selbst wieder zurückgehen. Hier wirkt Temperatursteigerung der phototropen Erregung entgegen. Man kann also ein durch Licht gedunkeltes „phototroperregtes“ Fulgid durch mäßige Wärmezufuhr aufhellen u. dann durch weitere Temperatursteigerung farbtiefer machen. Zugleich phototrope und thermochrome Stoffe erfahren also zwei verschiedene, durch Farbänderung gekennzeichnete, umkehrbare Zustandsänderungen.

III. *Monoarylfulgensäuren und ihre Fulgide*. Bei der Synthese der Monoarylfulgensäuren aus einem aromatischen Aldehyd u. *Teraconsäureester* entsteht in der Regel nur eine Fulgensäure. Nur Cuminol und p-Chlorbenzaldehyd zeigen ein abweichendes Verhalten. Cuminol liefert zwei stereoisomere α -Cumyl- δ,δ -dimethylfulgensäuren und eine ihnen isomere Lactonsäure. p-Chlorbenzaldehyd liefert fast ausschließlich eine der zu erwartenden Fulgensäure isomere Lactonsäure. Mit Acetylchlorid bildet jede Fulgensäure in der Regel ein zugehöriges Fulgid, stereoisomere Fulgensäuren also zwei Fulgide. Diese Regel ist aber nicht ohne Ausnahme. So entsprechen der α -Phenyl- δ,δ -dimethylfulgensäure zwei verschiedene isomere Fulgide. Sie haben den gleichen F. wie stereoisomere Verbb., lagern sich aber wechselseitig leicht ineinander um wie desmotrope Formen. Die Isomerie ist also von ganz besonderer Art und soll demnächst besonders behandelt werden.

(Mit Alfred Lenzner.) α -Veratryl- δ,δ -dimethylfulgensäure, $C_{16}H_{18}O_6$ (III.). Aus Veratrylaldehyd, Teraconsäureester und Natriumäthylat. Körnige Aggregate aus W. F. 194,5° unter Zers. nach vorherigem Sintern; zwl. in A. und Ä. Liefert mit Acetylchlorid α -Veratryl- δ,δ -dimethylfulgid, $C_{16}H_{18}O_6$. Gelbe Schuppen aus PAe. F. 127,5°; zwl. in A. u. Ä. — α -Piperonyl- δ,δ -dimethylfulgensäure, $C_{15}H_{14}O_6$ (IV.). Aus Piperonal, Teraconsäureester und Natriumäthylat. Farblose Krystalle aus Essigester. F. 203–204°; zwl. in Ä. und Chlf. Liefert mit Natriumamalgal α -Piperonyl- δ,δ -dimethyl- γ,δ -buten- β,γ -dicarbonsäure, $C_{15}H_{16}O_8$ (V.). Krystalle aus 10%ig. Essigsäure. F. 135° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Eg. und Aceton. — α -Piperonyl- δ,δ -dimethylfulgid, $C_{15}H_{12}O_6$. Aus der Fulgensäure mit Acetylchlorid. Gelbe Krystalle aus Bzl. F. 145–146°. Aus Piperonal, Teraconsäureester und Natriumäthylat entsteht als Nebenprod. eine indifferente Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$. Gelbe Nadeln aus Chlf. F. 191°; ll. in Bzl. Addiert Brom zu einem Dibromid, $C_{16}H_{12}O_4Br_2$. Farblose Krystalle aus Chlf.-PAe. F. 173°.

(Mit Emil Wahl.) p-Chlorbenzaldehyd liefert mit Teraconsäureester u. Natriumäthylat eine Paraconsäure, $C_{14}H_{13}O_4Cl$ [α Isopropylen- γ -chlorphenylparaconsäure (VI.)

oder α -Chlorbenzal- γ,γ -dimethylparaconsäure (VII.), Krystalle aus Ä. F. 220°. Beständig gegen Acetylchlorid. Nur einmal wurde hierbei α -(*p*-Chlorphenyl)- δ,δ -dimethylfulgid erhalten. Hellgelbe Krystalle aus Bzl. F. 133°.

IV. Die beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäureester und ihre Farbreaktionen. Die Konfiguration der beiden stereoisomeren γ -Methyl- γ -phenylitaconsäuren ist schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1619; C. 1904. I. 1418) bestimmt worden. Die Iso- γ -methyl- γ -phenylitaconsäure (F. 183°) gibt mit konz. H_2SO_4 tiefe Violettfärbung, die γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure (F. 171°) gibt mit konz. H_2SO_4 Gelbfärbung. Mit Hilfe dieser Farbrk. läßt sich leicht feststellen, welcher der beiden SS. ein Derivat entspricht.

(Mit Ferdinand Gademann.) Diäthylester der Iso- γ -methyl- γ -phenylitaconsäure (VIII.) (bisher irrtümlich als Diäthylester der γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure bezeichnet). Kp. 305—307°. H_2SO_4 gibt Violettfärbung.

(Mit Robert Rose.) Diäthylester der γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure, $C_{16}H_{20}O_4$ (IX.). Schwachgelbes Öl. Kp. 314—316°. — Dimethylester, $C_{14}H_{16}O_4$ (analog IX.). Farbloses Öl. Kp.₂₀ 182,5—183°.

V. Die beiden stereoisomeren Phenyltrimethylfulgensäuren und ihre Fulgide. (Gemeinsam mit Ferdinand Gademann.) Den beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäuren des vorhergehenden Abschnitts entsprechen zwei stereoisomere Phenyltrimethylfulgensäuren. Iso- γ -methyl- γ -phenylitaconsäureester liefert mit Aceton und Natriumäthylat nur die entsprechende Phenyltrimethylfulgensäure, γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester liefert bei gleicher Behandlung die entsprechende Allophenyltrimethylfulgensäure, daneben aber auch Phenyltrimethylfulgensäure und γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure. Aus Dimethylitaconsäureester, Acetophenon u. Natriumäthylat entstehen beide Fulgensäuren nebeneinander. Jede der beiden Fulgensäuren liefert ein entsprechendes Fulgid. Das Fulgid läßt sich leicht durch Belichtung in das Allofulgid umlagern, während die umgekehrte Umlagerung nicht gelingt. Bemerkenswert ist, daß das beständigere Allofulgid die dunklerfarbige der beiden Verbb. ist.

α -Phenyl- α,δ,δ -trimethylfulgensäure, $C_{15}H_{16}O_4$ (X.). Aus γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester, Aceton und Natriumäthylat. Die Reinigung geschieht am besten über das Fulgid. Farblose Nadeln aus W. F. 221—223° unter Zers. Konz. H_2SO_4 gibt Violettfärbung. Liefert mit Acetylchlorid α -Phenyl- α,δ,δ -trimethylfulgid, $C_{15}H_{14}O_3$. Fast farblose Krystalle mit gelblichgrünem Schein aus PAe. F. 112—113°; ll. in A. u. Ä. H_2SO_4 gibt Violettfärbung. Geht durch Belichtung oder beim Kochen in Lsg. in das Allofulgid über. — α -Phenyl- α,δ,δ -trimethylallofulgensäure, $C_{15}H_{16}O_4$ (XI.) (früher als α,α,δ -Trimethyl- δ -fulgensäure bezeichnet). Aus γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester, Aceton und Natriumäthylat oder aus Acetophenon und Teraconsäureester mit Natriumäthylat. Liefert mit Acetylchlorid α -Phenyl- α,δ,δ -trimethylallofulgid (früher als α,α,δ -Trimethyl- δ -phenylfulgid bezeichnet). Citronengelbe Nadeln. F. 132—133°. Wird durch Belichtung nicht umgelagert.

VI. Diarylfulgensäuren und ihre Fulgide. Die Diarylfulgensäuren entstehen glatt aus aromatischen Aldehyden und Arylitaconsäureestern oder neben anderen Prodd. (Paraconsäuren u. Itaconsäuren) aus aromatischen Aldehyden u. Bernstein-säureester.

α,δ -Diphenylfulgensäure (Dibenzalbernsteinsäure). Aus Benzaldehyd, Bernstein-säureester und Natriumäthylat.

(Mit Robert Rose.) Aus Benzaldehyd, γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester und Natriumäthylat entsteht zunächst der Monoäthylester der α,δ -Diphenyl- δ -methylfulgensäure, $C_{21}H_{20}O_4$ (analog XII.). Farblose, rhombische Krystalle. F. 172—173°. Liefert bei der Verseifung α,δ -Diphenyl- δ -methylfulgensäure, $C_{19}H_{16}O_4$ (+ H_2O) (XII.). Weiße Schuppen. Bei 180° Erweichung. F. 212—214° unter Zers. — $C_{18}H_{14}O_4Na_2$. Weiße Nadelchen; ll. in W. — α,δ -Diphenyl- δ -methylfulgid, $C_{16}H_{14}O_3$.

Aus der Fulgensäure und Acetylchlorid. Citronengelbe, hexagonale Krystalle aus Ä. F. 148°; ll. in A., zwl. in Ä.

(Mit Georg Posnjak.) Die schon bekannte α, α -Diphenyl- δ, δ -dimethylfulgensäure entsteht auch aus Diphenylitaconsäureester und Aceton mit Natriumäthylat. Weiß. F. 211°. Konz. H_2SO_4 löst tiefgrün.

(Mit Karl Kantzsch u. Th. Badenhausen.) α -Piperonyl- δ -phenylfulgensäure, $C_{19}H_{14}O_6$ (+ H_2O) (XIII). Aus Phenylitaconsäureester u. Piperonal mit Natriumäthylat. Gelbgrünliche, warzenförmige Aggregate aus Ä. F. 203—206° unter Zers. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid α -Piperonyl- δ -phenylfulgid, $C_{19}H_{12}O_5$. Hellorangefarbige Krystalle aus Ä.-Chlf. F. 169—170°. Schwach phototrop; ll. in Eg., Bzl. und Chlf.

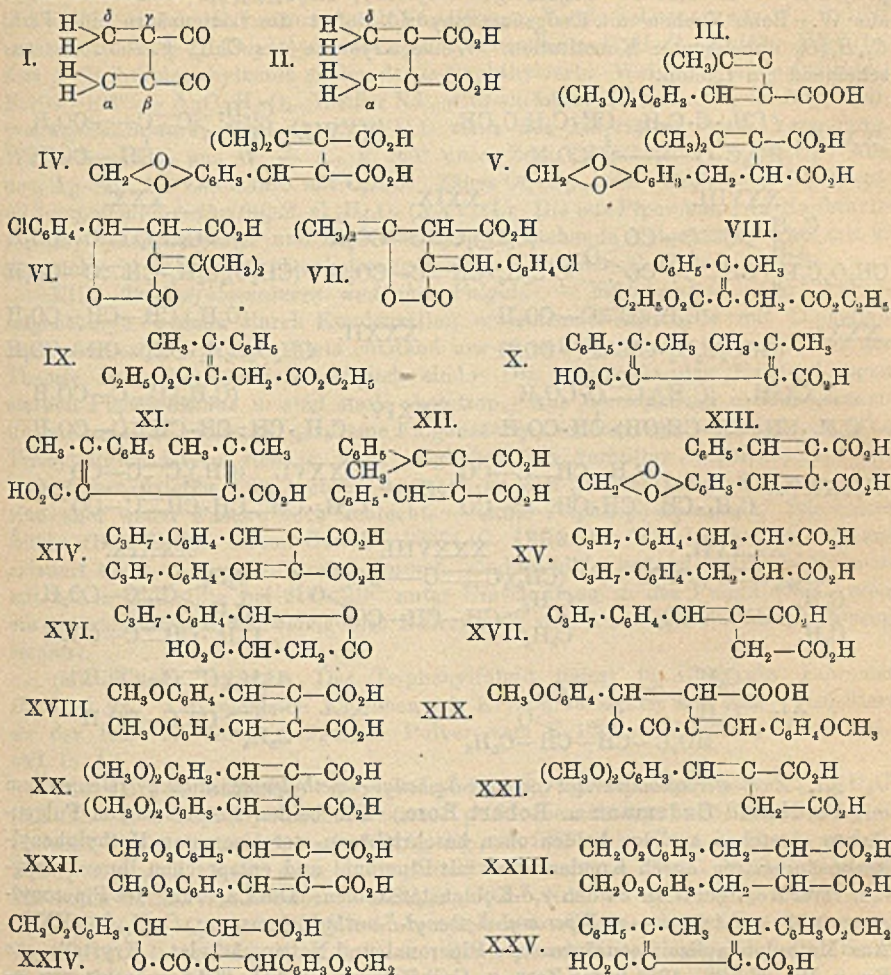
Albert Küllenberg erhielt aus den drei Nitrobenzaldehyden mit Bernsteinäureester keine faßbaren Kondensationsprodd.

VII. α, δ -Dicumylfulgensäuren, Cumylitaconsäure und Cumylparaconsäuren. (Gemeinsam mit Richard Härtel.) Bei der Kondensation von Bernsteinsäureester mit 2 Mol. Cuminol und Natriumäthylat entstehen hauptsächlich zwei stereoisomere Fulgensäuren und daneben Cumylitaconsäure und Cumylparaconsäure, welche beide nicht in direkter Beziehung zueinander stehen, indem die Cumylitaconsäure nicht dieselbe Cumylparaconsäure, sondern eine andere, wahrscheinlich stereoisomere Lactonsäure liefert, die auch aus der ersteren Cumylparaconsäure durch Umlagerung entsteht. — α, δ -Dicumylfulgensäure, $C_{24}H_{26}O_4$ (XIV). Weißlichgraue Krystalle mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Chlf. aus Chlf. Die chloroformfreie Verb. ist schwefelgelb. F. 220° unter Zers., ll. in Ä., zwl. in A. Die Alkalisalze sind farblos. Liefert mit Acetylchlorid α, δ -Dicumylfulgid, $C_{24}H_{24}O_3$. Orangerote, dreieckige Blättchen oder Nadeln aus PAe. F. 112—113°. Geht beim Belichten in das Isofulgid über. — α, δ -Dicumylisofulgensäure, $C_{24}H_{26}O_4$ (XIV). Aus Cuminol und Bernsteinsäureester mit Natriumäthylat entsteht der Monoäthylester. Farblose Krystalle mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Chlf. aus Chlf. Auch die chloroformfreie S. ist farblos. F. 225° unter Zers. — α, δ -Dicumylisofulgid, $C_{24}H_{24}O_3$. Aus der Isofulgensäure beim Kochen mit Acetylchlorid. Citronengelbe Blättchen oder Nadeln aus PAe. F. 112—113°. Schwach phototrop. Beide Fulgensäuren liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam die gleiche α, δ -Dicumylbutan- β, γ -dicarbonsäure, $C_{24}H_{30}O_4$ (XV). Farblose Krystalle aus Bzl. F. 220°. Konz. H_2SO_4 löst mit grüner Farbe. Das Dicumylisofulgid liefert ein Dibromid, $C_{24}H_{24}O_3Br_2$. Amorph. — Cumylparaconsäure, $C_{14}H_{16}O_4$ (XVI). Weiße Blättchen aus W. oder Chlf. F. 158°; ll. in A. u. Ä., zwl. in W. Liefert beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 die unten beschriebene Cumylisoparaconsäure. — Cumylituconsäure, $C_{14}H_{16}O_4$ (XVII). Krystalle aus PAe. + Ä. F. 200°; ll. in A. und Ä. In konz. H_2SO_4 blaugrün l. — Anhydrid, $C_{14}H_{14}O_3$. Farblose Schuppen aus PAe. F. 138°; ll. in A. Die Cumylitaconsäure liefert beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 Cumylisoparaconsäure, $C_{14}H_{16}O_4$. Farblose Nadeln aus W. F. 131°; ll. in A. und Ä., zwl. in W. Farblos l. in konz. H_2SO_4 , beim Stehen Gelbfärbung.

VIII. α, δ -Dianisylfulgensäure und eine ihr isomere Lactonsäure. (Gemeinsam mit Erich Benary.) Die beiden genannten SS. entstehen aus Anisaldehyd, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat. α, δ -Dianisylfulgensäure, $C_{30}H_{18}O_6$ (XVIII). Citronengelbe Krystalle aus Eg. oder A. F. 242—243° unter Zers. — $C_{20}H_{16}O_6Na_2$. Weiße Krystalle aus 70%ig. A. — α, δ -Dianisylfulgid, $C_{30}H_{16}O_5$. Beim Kochen der Fulgensäure mit Acetylchlorid. Chromgelbe Nadeln aus CS_2 . F. 170—171°; zwl. in Ä. Färbt sich an der Luft orange. — α -Anisal- γ -methoxyphenylparaconsäure, $C_{20}H_{18}O_6$ (XIX). Weiße Krystalle aus Bzl. F. 108—109°; ll. in A. und Ä. Liefert beim Kochen mit Kaliumäthylatlg. Dianisylfulgensäure.

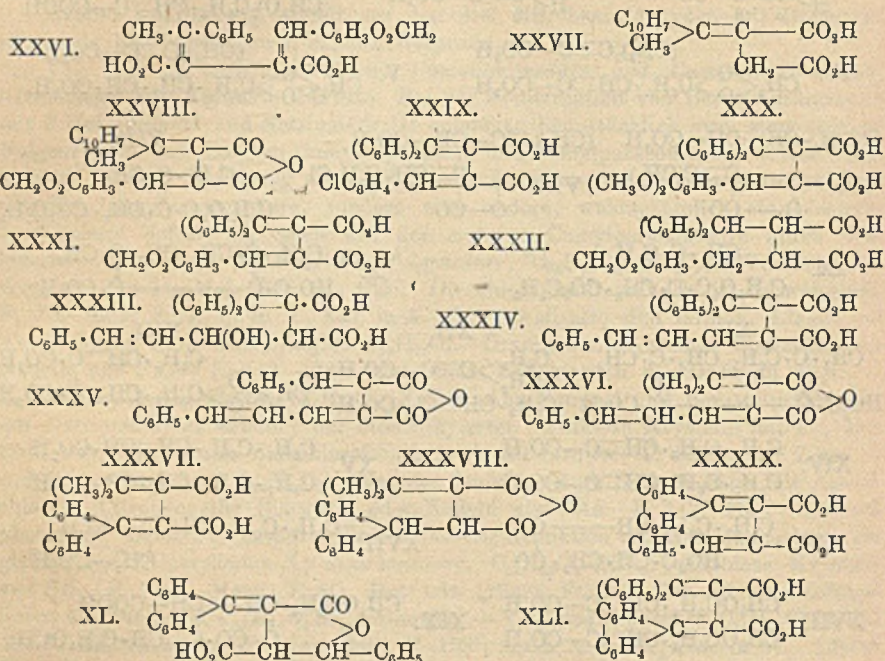
IX. α, δ -Diveratrylfulgensäure. (Gemeinsam mit Karl Leuner.) Vanillinmethyläther wird aus Vanillin und Methyljodid dargestellt. Weiße Nadelbüschel. F. 42°.

— *Diveratrylfulgensäure*, $C_{22}H_{22}O_8$ (XX). Aus Vanillinmethyläther, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat. Gelbe Krystalle aus verd. A. F. 220° unter Zers. — *Diveratrylfulgid*, $C_{22}H_{20}O_7$. Aus der Fulgensäure beim Kochen mit Acetylchlorid. Rote, monokline Tafeln aus Bzl. F. 172–173°; zwl. in A. — γ -*Veratrylitaconsäure*, $C_{13}H_{14}O_6$ (XXI). Weiße Härchen aus W. oder Chlf. F. 175°. — $C_{13}H_{12}O_6$ Ba. Weiße Fällung. — *Anhydrid*, $C_{13}H_{12}O_5$ (analog XXI). Aus der S. durch Kochen mit Acetylchlorid: Gelbe Prismen oder benzolhaltige, orangefarbene Nadeln aus Bzl. F. benzolfrei 167°.



X. α, δ -*Dipiperonylfulgensäure* und eine ihr isomere *Lactonsäure*. (Gemeinsam mit Walter Vieweg, Richard Eckert und Gustav Reddelien.) Aus Piperonal, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat entsteht bei längerer Reaktionsdauer die entsprechende Fulgensäure, bei kürzerer Reaktionsdauer eine ihr isomere Lactonsäure. — α, δ -*Dipiperonylfulgensäure*, $C_{20}H_{14}O_8$ (XXII). Hellgelbe Krystalle mit 2 Mol. Eg. aus Eg. Die eisessigfreie S. ist orangegelb. F. 210° unter Zers., wl. in Ä., H_2SO_4 löst dunkelgrün. — $\text{K}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Gelbliche Nadelchen aus 80% ig. A. — *Diäthylester*, $C_{24}H_{22}O_8$. Grünlichgelbe Nadelchen aus Ä., F. 133°, ll. in A., wl. in

Ä. — α, δ -Dipiperonylfulgid, $C_{20}H_{12}O_7$. Durch Kochen mit Acetylchlorid. Orangefarbige Krystalle aus Chlf., F. 210°, l. in Ä., dunkelgrün l. in H_2SO_4 . — α, δ -Dipiperonylbutan- β, γ -dicarbonsäure, $C_{20}H_{18}O_8$ (XXIII.). Aus vorstehender Fulgensäure durch Reduktion mit Natriumamalgam. Farblose Krystalle aus Eg. Bei 210° Gelbfärbung, 222° Erweichung. F. 228° unter Zers.; wl. in W., zwl. in A., unl. in Ä. H_2SO_4 färbt hellrot, dann purpurrot. — Lactonsäure $C_{20}H_{14}O_8$ (XXIV.). Farblose Krystalle aus Eg., F. 182°, wl. in Ä. Liefert mit Kaliumäthylat die isomere Fulgensäure. — Na-Salz der zugehörigen Oxysäure, $Na_2C_{20}H_{14}O_8$. Weiße Blättchen aus W. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die Lactonsäure eine Verb. $C_{24}H_{16}O_9$ unbekannter Konstitution. Weiße Krystalle aus Chlf., F. 265°. Ist anscheinend ein Lacton.



XI. Zwei stereoisomere α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylfulgensäuren. (Gemeinsam mit Ferdinand Gademann u. Robert Rose.) Die beiden stereoisomeren Fulgensäuren entstehen aus den beiden oben beschriebenen stereoisomeren Methylphenylitaconsäureestern durch Kondensation mit Piperonal und entsprechen ihnen bezüglich ihrer Konfiguration an den γ, δ -Kohlenstoffatomen. Die Lagerung des Piperonylrestes steht nicht fest. — α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylfulgensäure, $C_{20}H_{18}O_8$ (XXV.). Aus Methylphenylisotaconsäureester, Piperonal und Natriumäthylat. Krystalle aus Eg. u. W., F. 196—198° unter Zers. u. Gelbfärbung. H_2SO_4 färbt malachitgrün. — α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylfulgid, $C_{20}H_{14}O_8$. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid. Grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 159—161°, l. in Bzl., zwl. in Ä. — α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylallofulgensäure, $C_{20}H_{16}O_8$ (XXVI.). Aus Methylphenylitaconsäureester, Piperonal und Natriumäthylat. Weiße Blättchen aus 50% ig. Eg., F. 201 bis 202° unter Zers., ll. in A., zwl. in Ä. H_2SO_4 löst rotgelb. — $Ag_2C_{20}H_{14}O_8$. Ziemlich lichtbeständig. — α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylallofulgid, $C_{20}H_{14}O_8$. Mit sd. Acetylchlorid. Hellorangefarbige Nadeln aus Eg., F. 201—202°, ll. in Ä., zwl. in Bzl.

XII. α -Piperonyl- δ -naphthyl- δ -methylfulgid. (Gemeinsam mit Alfred Lenzner.)

Die beiden als Ausgangsmaterial gebrauchten Naphthylmethylketone wurden gleichzeitig aus Acetylchlorid, Aluminiumchlorid, CS_2 und Naphthalin dargestellt und in Form ihrer Pikrate getrennt. — α -Naphthylmethylketon. Kp. 296–298°. — Pikrat, F. 116°, zwl. in A. — β -Naphthylmethylketon. Krystalle aus Lg., F. 51,5°. — Pikrat, F. 85°, ll. in A. — γ -(α -Naphthyl)- γ -methylitaconestersäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (analog XXVII.). Aus α -Naphthylmethylketon, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat. Farblose Schüppchen aus CS_2 , F. 132°. — γ -(α -Naphthyl)- γ -methylitaconsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (XXVII.). Aus der Estersäure durch Verseifung. Weiße Schuppen aus W., F. 168° unter Zers. — γ -(β -Naphthyl)- γ -methylitaconestersäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (analog XXVII.). Aus β -Naphthylmethylketon analog der α -Naphthylverb. Weiße Krystalle aus PÄe., F. 103–104°. — $\text{AgC}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4$. Weißer Nd., wird am Licht rotbraun. — γ -(β -Naphthyl)- γ -methylitaconsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (XXVII.). Aus der Estersäure durch Verseifung. Weiße Krystalle aus W. + A., F. 165° unter Zers. Diäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Aus dem Ag-Salz der Estersäure mit $\text{C}_9\text{H}_5\text{J}$. Zähes Öl, Kp. 280–282°. — α -Piperonyl- δ -(β -naphthyl)- δ -methylfulgid, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (XXVIII.). Die aus Piperonal, γ -(β -Naphthyl)- γ -methylitaconsäureester und Natriumäthylat entstehende Fulgensäure wird mit k. Acetylchlorid behandelt. Dunkelorange farbige Körnchen, F. 171°, ll. in Bzl.

XIII. Triarylfulgensäuren und ihre Fulgide. — Färbeversuche. Die Triarylfulgensäuren wurden durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Diphenylitaconsäureester erhalten. Stets entstand nur eine Fulgensäure, während nach der Theorie zwei Stereoisomere möglich sind. Die entsprechenden Fulgide zeigen starken Pleochroismus u. sind stark phototrop. Aus Benzophenon u. Monophenylitaconsäureester entstehen gar keine Fulgensäuren, sondern nur Lactonsäuren. Die Triarylfulgide lassen sich in wss., möglichst fein verteilter Suspension auf Gespinnstfasern fixieren. Sie rechnen demnach zu den „unlöslichen Pigmenten“, sind aber weder wasch-, noch lichtecht. — α, δ, δ -Triphenylfulgensäure. Die schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2657; C. 1904. II. 522) beschriebene Säure existiert nicht in zwei isomeren Formen, sondern bildet entweder farblose Prismen mit 2 Mol. Chlf., die bei 216–218° unter Umwandlung in das Fulgid schm., oder ein chloroformfreies, schwefelgelbes Pulver, das sich schon bei 207° unter Rötung zersetzt.

(Mit Erich Benary.) Das Triphenylfulgid liefert in Chlf. ein Dibromid $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$. Citronengelbe Blättchen mit Krystallflüssigkeit aus CS_2 . Verwittert an der Luft zu einem hellgelben Pulver vom F. 129° unter Zers., ll. in Bzl., swl. in Ä.

(Mit Curt Kohlmann.) α -(*p*-Chlorphenyl)- δ, δ -diphenylfulgensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$ (XXIX.). Aus Diphenylitaconsäureester, *p*-Chlorbenzaldehyd und Natriumäthylat. Schwach gelbliche Nadeln aus 60% ig. Eg., F. 242° unter Zers., l. in A. und Ä. H_2SO_4 löst gelb, dann grün und schließlich lachsrot. — $\text{Na}_2\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$. Weiße Täfelchen mit Krystallwasser. — $\text{BaC}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$. Nd., wl. in W. — *p*-Chlorphenyl-diphenylfulgid. $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$. Mit k. Acetylchlorid. Orangefarbene, trikline Säulen aus Eg., F. 197°, ll. in Bzl., wl. in A. u. Ä. Stark pleochroitisch und phototrop. Konz. H_2SO_4 löst grün, dann rot.

(Mit Gustav Reddelien.) Dimethylester der α -(*o*-Methoxyphenyl)- δ, δ -diphenylfulgensäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 137°, ll. in A. und Ä.

(Mit Curt Kohlmann und Gustav Reddelien.) α -Veratryl- δ, δ -diphenylfulgensäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (XXX.). Aus Diphenylitaconsäureester, Vanillinmethyläther und Natriumäthylat. Gelbe Krystalle aus Bzl. oder 60% ig. Eg., F. 154° unter Zers. — $\text{Na}_2\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Weiße Krystalle aus 80% ig. A., zwl. in W. — $\text{BaC}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Nd. — Dimethylester. Wasserhelle Krystalle aus Methylalkohol, F. 112°. — Veratryldiphenyl-

fulgid, $C_{26}H_{20}O_5$. Mit k. Acetylchlorid. Rubinrote, monokline Tafeln aus Ä., CS₂ oder Bzl., F. 164,5°, wl. in A. u. Ä. Sehr lichtempfindlich; zeigt Pleochroismus; konz. H_2SO_4 löst violett.

(Mit Curt Kohlmann, Theodor Badenhausen u. Harald Kalning, α -Piperonyl- δ,δ -diphenylfulgensäure, $C_{26}H_{18}O_8$ (XXXI.). Aus Diphenylitaconsäureester, Piperonal und Natriumäthylat. Hellgelbe Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. 221° unter Zers., ll. in Ä.; konz. H_2SO_4 löst rotbraun, dann grün, schließlich violett. — $Na_2C_{25}H_{16}O_6$. Gelblichgrüne Nadeln aus A. — $BaC_{25}H_{16}O_6$. Gelblich. — $Ag_2C_{25}H_{16}O_6$. Hellgelb; lichtempfindlich. — α -Piperonyl- δ,δ -diphenylfulgid, $C_{25}H_{16}O_5$. Durch kurzes Aufkochen mit Acetylchlorid. Rote, monokline Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 201°, swl. in A. Pleochroitisch und lichtempfindlich; H_2SO_4 löst violett. — α -Piperonyl- δ,δ -diphenylbutan- β,γ -dicarbonsäure, $C_{25}H_{22}O_6$ (XXXII.). Aus vorstehender Fulgensäure durch Reduktion mit Natriumamalgam. Farblose Krystalle aus Ä. + PAe., F. 182° unter Zers. Anhydrid, $C_{25}H_{20}O_5$. Mit Acetylchlorid; farblose Nadeln aus Eg., F. 170—172°; zwl. in Ä. H_2SO_4 löst grün, dann rot.

XIV. Styrylfulgensäuren und ihre Fulgide. (Gemeinsam mit Erich Benary u. Siegfried Seydel.) Bei der Kondensation von Zimtaldehyd und Diphenylitaconsäureester mit Natriumäthylat entsteht zunächst eine Säure $C_{26}H_{22}O_5$ (α -Styryl- δ,δ -diphenylfulgensäure mit Krystallwasser oder die Oxyssäure XXXIII.?). Hellgelber Nd. Verliert bei 105° 1 Mol. H_2O und geht in die folgende Fulgensäure über. F. ca. 200° nach vorheriger Sinterung bei 150—160°. — $Na_2C_{26}H_{20}O_5$. Gelbe Krystalle aus W. — $Ag_2C_{26}H_{20}O_5$. Gelblicher Nd.; verliert bei 110° kein W. — α -Styryl- δ,δ -diphenylfulgensäure, $C_{26}H_{20}O_4$ (XXXIV.). Aus vorstehender S. beim Erhitzen auf 105°; F. 212—214° unter Zers. Geht an feuchter Luft wieder in die S. $C_{26}H_{22}O_5$ über. — α -Styryl- δ,δ -diphenylfulgid, $C_{26}H_{18}O_3$. Aus der Fulgensäure oder der S. $C_{26}H_{22}O_5$ mit k. Acetylchlorid. Rubinrote Nadeln, F. 186—189°. — Dibromid des Fulgids. $C_{26}H_{18}O_3Br_2$. Orangerote Krystalle aus CS₂, F. 167—168° unter Zers. Liefert bei der Oxydation Zimtaldehyddibromid, bezw. Monobromzimtaldehyd. — α -Styryl- δ -phenylfulgid, $C_{20}H_{14}O_3$ (XXXV.). Die aus Zimtaldehyd und Phenylitaconsäureester mit Natriumäthylat entstehende rohe S. wird mit k. Acetylchlorid behandelt. Orangefarbige Krystalle aus Bzl., F. 126°. — α -Styryl- δ,δ -dimethylfulgid, $C_{16}H_{14}O_3$ (XXXVI.). Die aus Zimtaldehyd, Dimethylitaconsäureester und Natriumäthylat entstehenden SS. werden mit Eg. gekocht. Goldgelbe Krystalle aus Eg. oder Bzl., F. 203°.)

XV. Diphenylenfulgensäuren, isomere Lactonsäuren und Diphenylenfulgide. (Gemeinsam mit Theodor Badenhausen, Rudolf Henricke u. Emil Wahl.) α -Diphenylen- δ,δ -dimethylfulgensäuremonoäthylester. Das Na-Salz, $NaC_{12}H_{10}O_4$, dieser Estersäure entsteht bei der Kondensation von Diphenylenketon u. Dimethylitaconsäureester mit Natriumäthylat (Krystalle aus 80% ig. A.). Es liefert beim Kochen mit Barytsg. α -Diphenylen- δ,δ -dimethylfulgensäure, $C_{20}H_{16}O_4$ (XXXVII.). Goldgelbe Blättchen aus 60% ig. Eg. oder verd. Aceton, F. 208°. — α -Diphenylen- δ,δ -dimethylfulgid, $C_{20}H_{14}O_3$. Beim Kochen mit Acetylchlorid neben anderen Prodd. orangefarbige Nadelchen aus Essigester, F. 180°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer PAe. Alkoh. KOH färbt braun, und über Violett u. Blau schließlich gelb. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. eine Verb. $C_{20}H_{16}O_3$ (wahrscheinlich α -Diphenylen- δ,δ -dimethylbuten- β,γ -dicarbonsäureanhydrid (XXXVIII.). Farblose Stäbchen aus Eg., F. 218°. Liefert bei der Oxydation etwas Diphenylenketon. — α -Phenyl- δ -diphenylenfulgensäure, $C_{24}H_{10}O_4$ (XXXIX.). Aus Diphenylenketon, Phenylitaconsäureester u. Natriumäthylat. Orangefarbige Krystalle aus verd. Eg., F. 206 bis 208° unter Zers., l. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Bzl. und PAe.; H_2SO_4 löst rot. — α -Phenyl- δ -diphenylenfulgid, $C_{24}H_{14}O_3$. Durch längeres Kochen mit Acetylchlorid. Dunkelrote Nadeln aus PAe., F. 182—183°, ll. in den

meisten Lösungsmitteln. — α -Fluorylen- γ -phenylparaconsäure, $C_{24}H_{16}O_4$ (XL). Entsteht neben vorstehender Fulgensäure. Würfelähnliche, gelblichgrüne Krystalle aus verd. Eg. oder Acetylchlorid, F. 193°, l. in fast allen Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 färbt rot. — α -Diphenylen- δ, δ -diphenylfulgensäure (XLI). Aus Diphenylenketon, Diphenylitaconsäureester und Natriumäthylat. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. ca 201°. — α -Diphenylen- δ, δ -diphenylfulgid, $C_{30}H_{18}O_3$. Beim Kochen mit Acetylchlorid. Bordeauxrote Krystalle aus Chlf., F. 269°. (LIEBIGS Ann. 380. 1 bis 129. 30/3. [5/1.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

Arthur Gordon Francis und Charles Alexander Keane, *Die Nitrierung des Acetylbenzoin und der Stilbendioldiacetate*. Zwecks Darst. von Nitrobenzoin wurde, da Benzoinnitrobenzoin nicht ohne völlige Umwandlung in höhere Kondensationsprodd. hydrolysiert werden kann, Acetylbenzoin nitriert. Das hierbei entstehende p-Nitroacetylbenzoin kann ebenfalls nicht in Nitrobenzoin übergeführt werden. Als aber α - und β -Stilbendioldiacetat (THIELE, LIEBIGS Ann. 306. 142; C. 99. II. 44) nitriert wurden, entstand neben Benzoinnitrit eine kleine Menge einer Verb. $C_{14}H_{11}O_4N$, die vielleicht Nitrobenzoin ist. — Experimentelles. p-Nitroacetylbenzoin, $C_{18}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O_2C \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Acetylbenzoin beim Eintragen in rauchende HNO_3 von 0° oder beim Eintragen von Salpeter in eine Lsg. von Acetylbenzoin in Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 bei -15° , fast farblose Blättchen aus 90%ig. A., F. 125°, wl. in Ä., PAe., l. in Chlf., Bzl.; wird durch Alkalien in saure Kondensationsprodd. verwandelt; HNO_3 oxydiert zu p-Nitrobenzil, F. 140°; CrO_3 oxydiert zu p-Nitrobenzoesäure und Benzoesäure. — Benzoinmononitrat, $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$, aus α - oder β -Stilbendioldiacetat in Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 gel. und Salpeter bei -15° , farblose Tafeln aus 90%ig. A., F. 167°, swl. in Ä., PAe.; bei der Hydrolyse entsteht Benzoin. — Verb. $C_{14}H_{11}O_4N$ (Nitrobenzoin), hellgelbe Nadeln aus 90%ig. A., F. 188°, gegen sd. KOH beständig. (Journ. Chem. Soc. London 99. 344—48. März. Aldgate. The Sir JOHN CASS Techn. Inst. Chem. Department.)
FRANZ.

R. Foerster, *Über Bitterstoffe, speziell Hopfenbitterstoffe und ihre medizinische Verwendung*. Übersicht über den oben genannten Gegenstand. (Wechschr. f. Brauerei 28. 163—64. 8/4.)
PINNER.

Tswett, *Über einen neuen Pflanzenfarbstoff, das Thuyorhodin*. Mittels seiner chromatographischen Adsorptionsanalyse konnte der Vf. feststellen, daß die Rotfärbung von Thuyablättern im Winter nicht auf eine Veränderung des Chlorophylls zu einem braunen Chlorophyllan, sondern auf die Neubildung eines roten Farbstoffes, Thuyorhodin, zurückzuführen ist. Man zerreibt Blätter u. Zweige in Ggw. von Seesand und $CaCO_3$, verreibt dann mit A., CS_2 oder PAe. bis zur starken Färbung der Lsg. und unterwirft die beiden letzteren Lsgg. direkt, die alkoh. Lsg. erst nach vollständigem Ersatz des A. durch PAe. der Druckfiltration durch gefälltes $CaCO_3$. Die mit Bzl. entwickelten Chromatogramme zeigen die für Chlorophyll charakteristischen Zonen von Chlorophyllin u. Xanthophyll u. daneben eine schön rubinrote Zone von Thuyorhodin, das mittels A. oder alkoh. PAe. ausgezogen werden kann. Die Lsg. desselben in CS_2 ist rot, die alkoh. Lsg. rosarot, die Lsg. in PAe. gelb gefärbt; aus der Lsg. in PAe. geht der größere Teil des Farbstoffes in A. von 80° über. Das Absorptionsspektrum der Lsg. in CS_2 zeigt 4, das der Lsg. in Ä. 3 Banden. Thuyorhodin färbt sich durch konz. H_2SO_4 indigoblau. Es findet sich außer in Thuya orientalis auch in den roten Blättern von Cryptomeria japonica und in grünen Blättern von Cupressus Naitnocki, Retinospora plumosa,

Juniperus virginiana und *Taxus baccata*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 788—89. [20/3.*])

BLOCH.

E. Oliveri-Mandalà und A. Coppola, *Esterifizierung der Isooxazolone mittels Diazomethans*. γ -Methyl-N-methylisoxazolone, $C_9H_{10}O_3N_2$. B. aus 1,5 g Methylisoxazolone beim vorsichtigen Eintragen in eine konz. äth. Lsg. von Diazomethan aus 10 cem Nitrosomethylurethan. Kleine Prismen (aus PAe.), F. 74° , identisch mit dem von UHLENHUTH (LIEBIGS Ann. 296. 33; C. 97. II. 39) aus dem Ag-Salz des Methylisoxazolons durch CH_3J erhaltenen Körper. Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 185, ber. 194. Entw., mit KOH gekocht, Methylamin, ein Zeichen, daß das Alkyl am N gebunden ist. Aus dem in PAe. unl. Anteile wurde das γ -Methyl-6-methylisoxazolone, $C_9H_{10}O_3N_2$, sehr kleine Nadeln (aus W.), F. 163 — 164° , unl. in Ä. u. PAe., wl. in A. u. Bzl., erhalten. Analog wurde aus dem Phenylisoxazolone von RUHEMANN u. CUNNINGTON (Journ. Chem. Soc. London 75. 954) mittels Diazomethans das γ -Phenyl-N-methylisoxazolone, $C_{10}H_9O_2N$, Krystalle (aus PAe.), F. 77 — 78° , ll. in A., Bzl., Ä. und Chlf., mit KOH CH_3NH_2 entwickelnd, von UHLENHUTH (l. c.) bereits beschrieben, und aus dem in PAe. unl. Anteile das γ -Phenyl-O-methylisoxazolone, $C_{10}H_9O_2N$, Nadelchen (aus wss. A.), F. 70° , unl. in W. und Ä., wl. in Bzl., l. in A., Oxmethyl enthaltend, gewonnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 244—49. 19/2. Palermo. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-CÖTHEN.

Arthur James Ewins und Frank Lee Pyman, *Versuche über die Bildung von 4(5)- β -Aminoäthylglyoxalin aus Histidin*. Bei dem Suchen nach einer günstigen Darst. des 4(5)- β -Aminoäthylglyoxalins aus Histidin wurde beobachtet, daß durch Erhitzen des Histidins nur sehr geringe Mengen der Base erhalten werden können; dagegen führt das Erhitzen mit konz. HCl, 20%ig. H_2SO_4 oder mit $KHSO_4$ auf 265 — 270° zu ca. 25% Ausbeute. Bei 240° ist die Abspaltung von CO_2 noch sehr gering; als Hauptprod. findet man bei dieser Temp. r-Histidin. — 4(5)- β -Aminoäthylglyoxalindihydrobromid, $C_6H_8N_3 \cdot 2HBr$, farblose Nadeln aus A., F. 284° (korr.) nach dem Sintern bei ca. 265° , sl. in W., wl. in sd. A. Monopikrat, $C_6H_8N_3 \cdot C_6H_5O_2N_3$, Nadeln aus W., F. 233 — 234° . Pikrolonat, Nadeln aus A., F. 262 — 264° . — r-Histidinesquihydrochlorid, $(C_6H_8O_2N_3)_2 \cdot 3HCl + H_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 168 — 170° (korr.). Dipikrat, $C_{18}H_{16}O_{10}N_6 + 2H_2O$, gelbe Tafeln aus W., zers. sich wasserfrei bei 190° (korr.) nach dem Sintern bei 182° , ll. in A., wl. in k. W. Monopikrat, $C_{12}H_{12}O_9N_6 + H_2O$, Tafeln aus W., zers. sich bei 180 — 181° (korr.) nach dem Sintern bei ca. 175° . — Histidindipikrat, $C_{18}H_{15}O_{16}N_6 + 2H_2O$, Blättchen aus W., F. 86° (korr.) nach dem Sintern bei ca. 80° . (Journ. Chem. Soc. London 99. 339—44. März. Herne Hill. WELLCOME Physiol. Research Lab. Dartford, Kent. WELLCOME Chem. Works.)

FRANZ.

Humphrey Owen Jones und Percy Edwin Evans, *Der Mechanismus von Doebners und von Millers Chinaldinsynthese*. Die Umwandlung der Aldolbase aus m-4-Xylidin (Journ. Chem. Soc. London 97. 632; C. 1910. I. 1704) in 2,6,8-Trimethylchinolin verläuft unter Abspaltung von W. und 2H; da aber weder beim Schmelzen, noch bei Einw. von SS. eine merkliche Gasentw. eintritt, so muß der H in irgend einer Weise gebunden werden. Es hat sich nun herausgestellt, daß bei der Rk. äquimolekulare Mengen des Chinolin- und des entsprechenden Tetrahydrochinolinderivates entstehen. Solche Aldolbasen dürften Zwischenprodd. der Chinaldinsynthese von DOEBNER und v. MILLER sein. — Experimentelles. Das aus den Aldolbasen des m-4-Xylidins bei 200° oder bei Einw. von α -d-Campher-sulfosäure entstehende Basengemisch wird durch Benzoylierung der Hydroverb. zerlegt. — 1-Benzoyl-2,6,8-trimethyltetrahydrochinolin, $C_{19}H_{21}ON$, sechsseitige Prismen

aus A., F. 143°. — *2,6,8-Trimethyltetrahydrochinolin*, Rhomben oder sechsseitige Tafeln, F. 50—51°, Kp.₁₄ 142—143°. C₁₃H₁₇N·HCl, Prismen aus W., F. 208—209°. Chloroplatinat, braune Prismen, F. 208—209°. Hydrobromid, farblose Prismen, F. 222—223°. α -d-Campfersulfonat, Nadeln aus Aceton, F. 230°. α -d-Bromcampfersulfonat, Tafeln aus Aceton, F. 194—195°. Pikrat, C₁₈H₂₀O₇N₄, gelbe Prismen aus A., F. 179°. — *1-Acetyl-2,6,8-trimethyltetrahydrochinolin*, farblose Nadeln aus A., F. 108—109°. — *1,2,6,8-Tetramethyltetrahydrochinolin*, C₁₃H₁₉N, fast farbloses Öl, Kp.₇₇₅ 256—257°. Hydrojodid, C₁₃H₁₉N·HJ, aus 2,6,8-Trimethyltetrahydrochinolin und CH₃J, farblose Prismen aus A., F. 168—169°. Pikrat, gelbe Prismen aus A., F. 190—191°. Chloroplatinat, braune Nadeln, F. 205° (Zers.). — *1-Benzyl-2,6,8-trimethyltetrahydrochinolinhydrojodid*, C₁₆H₂₃N·HJ, aus 2,6,8-Trimethyltetrahydrochinolin und Benzyljodid, Nadeln aus A., F. 227° (Zers.). — *2,6,8-Trimethylchinolin*, Rhomben oder Tafeln, F. 45—46°, Kp.₇₈₀ 266—267°. Hydrochlorid, farblose Prismen, F. 207°. Hydrobromid, farblose Prismen, F. 172—173°. Hydrojodid, gelbe Prismen, F. 223—224°. Chloroplatinat, braunes Krystallpulver, F. 206 bis 207°. Pikrat, gelbe Prismen, F. 187—189°. α -d-Campfersulfonat, F. 231—232°.

Die Aldolbasen aus *p-Toluidin* (l. c.) werden in der Hitze oder in saurer Lsg. in *2,6-Dimethylchinolin* u. *2,6-Dimethyltetrahydrochinolin* verwandelt. *Bimolekulares Äthylidenxylylidin* (l. c.) ist in der Hitze beständig, wird aber durch SS. sofort in Xylidin, 2,6,8-Trimethylchinolin und 2,6,8-Trimethyltetrahydrochinolin verwandelt. — *2-Methyltetrahydrochinolin* und *2-Methylchinolin* entstehen bei 1-stdg. Erhitzen des aus 100 g Anilin und 50 ccm konz. Acetaldehyd bei 0° erhaltenen Prod. mit 800 ccm 5-n. HCl auf 100°. Technisches *Chinaldin* enthält immer Tetrahydrochinaldin. (Journ. Chem. Soc. London 99. 334—39. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

J. Buraczewski und L. Krauze, *Über Oxyprotsulfosäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Oxyprotsulfosäure aus Ovalbumin, Serumalbumin und Casein läßt sich durch Behandeln mit kochender absol. Essigsäure in verschiedene Körper von saurem Charakter scharf trennen: a) in einen in Essigsäure unlöslichen, α -Oxyprotsulfosäure, und b) in einen in Essigsäure löslichen, durch Ä. oder W. fällbaren Teil, β -Oxyprotsulfosäure. Im Fall der Oxyprotsulfosäure aus Ov- und Serumalbumin fällt beim Erkalten der essigsäuren Lsg. ein weiterer saurer Körper aus. Die Ndd. verhalten sich völlig analog der ursprünglichen Oxyprotsulfosäure, sie sind sl. in Lsgg. von Na-Acetat und Na₂CO₃. Aus dem Verhältnis von C zu N in den aus Casein erhaltenen α - u. β -Oxyprotsulfosäuren (3,44 und 3,35) wäre, was auch MALY vermutet hat, zu schließen, daß das Eiweißmolekül wesentlich (Monatshefte f. Chemie 6. 107; 9. 258; 10. 26; C. 85. 362; 88. 1005; 89. I. 475) ungespalten geblieben ist (Verhältnis C:N bei Casein nach HAMMARSTEN 3,38). (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 153—56. 18/3. [6/2.] Lab. f. allgem. u. analyt. Chemie. Staatsgewerbeschule Krakau.)

BLOCH.

Physiologische Chemie.

J. Sack, *Einige pflanzenchemische Mitteilungen*. In den Ausdünstungen der Blüten von *Citrus Aurantium* L., *Citrus decumana* L., *Citrus japonica*, *Citrus Limonum* Risso, *Citrus nobilis* Loureiro, *Citrus trifoliata*, *Citrus Medica* L., *Citrus Limetta* Risso, *Coffea liberica*, *Coffea robusta*, *Coffea Abeokuta* ließ sich *Indol*, im Holz von *Nectandra spec. Skatol* nachweisen. — In dem Fett der Samen von *Mangifera indica* L. wurde *Oleodistearin*, F. 44°, in den Samen von *Chrysophyllum spec.* HCN und Benzaldehyd, in den unreifen Samen und Fruchtschalen von *Passi-*

flora foetida, Passiflora laurifolia und Passiflora quadrangularis HCN (in gebundenem Zustand) und Aceton aufgefunden. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 307—12. 1/4. Paramaribo.) HENLE.

L. Lindet, *Über die Fähigkeit der pflanzlichen Zellen, zwischen der Dextrose und Lävulose eine Auswahl zu treffen.* Wie Vf. kürzlich gezeigt hat, absorbieren die Zellen der Blattstiele und Blattränder der Zuckerrübe, wenn sie ständig mit Dextrose und Lävulose zusammengebracht werden, vorzugsweise Dextrose bei lebhafter Atmungstätigkeit u. vorzugsweise Lävulose bei der B. von Cellulosegewebe. Das Gleiche ist der Fall, wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, bei Oberhefe, Gerste- und Bohnenkeimlingen und aeroben Pilzen. Sämtlich ziehen sie die Dextrose vor, wenn es sich um Atmungs- oder enzymatische Tätigkeit handelt, dagegen bevorzugen sie die Lävulose, wenn die Vermehrung des eigenen Gewebes, also das eigene Wachstum, in Frage kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 775—77. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

O. Munerati und T. V. Zapparoli, *Die Einwirkung von Reizmitteln auf die Keimkraft einiger Unkrautsamen.* Die Vf. haben Samen verschiedener Unkräuter naturell, nach dem Durchstechen oberhalb des Embryos (um ein Eindringen des W. in den Samen zu erleichtern) und nach einer 15—75 Minuten langen Behandlung mit H_2SO_4 ($D = 1,84$) keimen lassen. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Hartschalige Leguminosensamen keimten nach der Reizung bedeutend besser als ungeritzt, bei Gramineen und Cruciferen wurde die Keimkraft verringert. Siehe Original! (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 40—55. 1911.) GRIMME.

Mazé, *Einfluß der sich in den Organen als Assimilationsrückstand anhäufenden Mineralsubstanzen auf die Entwicklung der Pflanze. Absorption kolloidaler organischer Substanzen durch die Wurzeln.* (Vgl. S. 666 und 1145.) Die Exosmose der unverwendbaren Mineralstoffe durch die Wurzeln und die Ausdünstung des mit Salzen beladenen W. durch die Blätter erscheinen wie Verteidigungsmittel der Pflanze gegen die Anhäufung nicht assimilierbarer Substanzen. Wahrscheinlich schaden in Form von Nitrat, Ammonium- u. Kaliumsalzen im Überfluß absorbierte H_2SO_4 , HCl und Na_2O der Entw. der Pflanze. Verss. mit Maispflanzen, denen die N-Nahrung als $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 und NH_4Cl dargeboten wurde, bestätigten diese Annahme bezüglich der H_2SO_4 und des Na_2O , nicht aber hinsichtlich der HCl. — Weiter stellte Vf. auf experimentellem Wege fest, daß durch die Wurzeln der Maispflanzen kolloidale organische Substanzen, wie Stärke, Pepton und durch NH_3 neutralisierte Humussäure absorbiert u. assimiliert werden. Entgegen früheren Beobachtungen des Vfs. scheiden die Wurzeln aber weder Amylase, noch Sucrase aus. Die Verzuckerung der Stärke u. die Inversion der Saccharose tritt im Laufe der Zeit als Folge der fortschreitenden Säurebildung in der Nährsg. ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 783—85. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

G. André, *Konservierung der Salze bei einer einjährigen Pflanze; Verteilung der Trockensubstanz, der Gesamtasche und des Stickstoffs.* (Forts. von S. 666.) Die l. c. erwähnten Verss. betrafen nur die ganze Mohnpflanze. Vf. hat jetzt die Schwankungen der Trockensubstanz, der Gesamtasche und des N während der verschiedenen Entwicklungsperioden (13/6., 28/6., 13/7., 9/8., 23/8.) studiert und dabei folgendes gefunden. Das absolute Gewicht der Trockensubstanz sämtlicher Organe nimmt ständig zu, ausgenommen dasjenige der Blätter, welches zum Schluß infolge eines wahrscheinlich auf die Atmung zurückzuführenden Verlustes etwas abnimmt. Dasselbe ist der Fall mit dem absoluten Gewicht der Gesamtasche. Das absolute

Gewicht des Gesamt-N in der Wurzel nimmt zunächst bis zum 13. Juli zu, dann bis zum 9. August wieder ab, um von hier ab von neuem zu steigen u. gegen den 23. August das Maximum zu erreichen. Das relative Gewicht des N, d. i. das Gewicht, bezogen auf 100 Tle. Trockengewicht, nimmt ständig ab, um gegen den 23. August gleichfalls wieder anzusteigen. In den Stengeln wächst das absolute Gewicht des N vom Anfang bis zum Ende, dagegen nimmt das relative Gewicht des N ständig ab. In den Blättern steigt das absolute Gewicht des N bis zur Blüte (13/7.), um dann bis zum Ende der Vegetation wieder zu fallen. Das relative Gewicht des N nimmt auch bei den Blättern ständig ab. In den Früchten steigt das absolute Gewicht des N während der Reifepériode (13/7.—9/8.) sehr rasch, später kaum merklich. — Die Wanderungserscheinungen des K_2O sind denen des N sehr ähnlich, während diejenigen der P_2O_5 viel regelmäßiger sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 777—80. [20/3.*]) DÜSTERBEHN.

Viktor Grafe, *Untersuchungen über das Verhalten grüner Pflanzen zu gasförmigen Formaldehyd*. Die Verss. wurden in gleicher Weise wie die früheren (vgl. GRAFE und VIESER, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 431; C. 1909. II. 1479) ausgeführt und bestätigten die dort erhaltenen Ergebnisse, so daß nun wohl feststeht, daß Formaldehyd nicht nur als Reiz wirkt, sondern auch von der grünen Pflanze assimiliert und zum Aufbau der Trockensubstanz verwendet wird. Acetaldehyd, Salicylaldehyd, Benzaldehyd, Essigsäure und Benzoesäure zeigten diese Wrkg. nicht. Entweder wirkten sie nur hemmend auf die Entw. der Pflanzen, oder wenn sich keine sichtbaren Schädigungen, bei Anwendung schwächerer Lsgg., zeigten, verhielten sich die so behandelten, im CO_2 -freien Raum gezogenen Pflanzen so wie die normal CO_2 -frei kultivierten. — In den in einer Formaldehydatmosphäre gezogenen Pflanzen findet eine starke Anreicherung von reduziertem Zucker, aber nicht von Stärke statt. Solche Pflanzen verhalten sich also so wie die sogenannten Zuckerpflanzen Hyacinthus etc. Wahrscheinlich wird die enzymatische Kondensation zur Stärke durch Formaldehyd gehemmt. — Die Verss. wurden mit Keimpflanzen von Phaseolus ausgeführt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 19—26. 30/3. [10/2.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) KEMPE.

Eduardo Filippi und Leonardo Rodolico, *Pharmakologische Eigenschaften des Antodins (Phenoxypropandiols)*. Vff. geben eine Erweiterung der von A. GILBERT und P. DESCOMPS (C. r. Soc. biol. 1910. 145) begonnenen pharmakologischen Unters. des Phenoxypropandiols, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, durch die Feststellung folgender pharmakologischer Effekte: 1. Wirkung auf das Protoplasma. Die Wrkkg. auf die Cilienbewegung der Froschlarynx und von Protozoen, auf die Gärfähigkeit der Bierhefe, auf die amylolytische Tätigkeit des Speichels, auf die Aktivität des Pepsins beweisen, daß das Antodin kein Protoplasmagift ist. — 2. Wirkung auf die Sensibilität. Die Anwendung der Methode von TÜRCK, der Lokaleffekt auf den N. sciaticus des Frosches und die Cornea des Kaninchenauges, die Wrkg. auf die menschlichen Geschmacksnerven sprechen nicht für lokal anästhetisierende Eigenschaften. — 3. Ein merklicher Einfluß auf die roten Blutkörperchen läßt sich nicht feststellen. — 4. Wirkung auf das Gefäßsystem. Cardiographische Messungen, die Wrkg. an den Blutgefäßen isolierter Organe, intravenöse Injektionen lassen für geringe Dosen keine Blutdruckwrkg. erkennen. Größere Gaben bewirken Herzstörungen und Blutdrucksteigerung (Vasokonstriktion). Toxische Dosen bedingen bis zum Tode des Tieres progressives Sinken des Blutdruckes. — 5. Die Körpertemp. wird bei normalen Tieren durch kleine Gaben nicht wesentlich verändert, bei fiebernden sinkt sie deutlich für kurze Zeit. Toxische Dosen geben auch bei normalen eine vorübergehende Er-

niedrigung der Temp. — 6. Die toxische Wirkung des Antodins hat nicht den Charakter einer Phenolvergiftung. Die Symptome sprechen wesentlich für eine Wrkg. auf das zentrale Nervensystem. — 7. Die Ausscheidung des Antodins erfolgt bei vorübergehender Diurese ohne nachweisbare Vermehrung des Harnphenols. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 1.—28. 1.—15/1. Florenz. Med. Lab. d. K. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Cesare Paderi, *Untersuchungen über die biologischen Eigenschaften der Glucuronsäure. I. Über die Bedeutung der Glucuronsäure im Organismus.* Vf. gelangt zu folgenden Feststellungen. Die Glucuronsäure wird in vitro durch Blut und durch Pankreasinfus nicht verändert. Leberinfus bewirkt bei 38° eine geringe Abnahme der zugesetzten Säure. Nach intravenöser und subcutaner Injektion an Kaninchen erscheint der größte Teil unverändert im Harn, nach stomachaler Eingabe wird eine größere Menge der S. abgebaut, namentlich bei fraktionierter Administration. Hierbei entsteht weder Aceton, noch Ameisensäure, doch ist die Oxalsäure des Harns vermehrt. Wahrscheinlich wird auch Zuckersäure gebildet. Ferner ist neben unveränderter Glucuronsäure eine andere reduzierende Substanz, vielleicht Gulose, vorhanden. — Gleichzeitige Verabreichung von Campher oder Chloral und von Glucuronsäure setzt die toxische Dosis der ersteren Substanzen nicht herab. Die experimentell in den Organismus eingeführte Glucuronsäure wird demnach nicht zur Paarung verwendet. Die gepaarten Glucuronsäuren bilden sich demnach auch normalerweise nicht durch direkte Vereinigung der Komponenten. Wahrscheinlich erfolgt primär eine Anlagerung von Glucose an die zu entgiftende Substanz mit der Aldehydgruppe, sekundär eine Oxydation der endständigen CH₂OH-Gruppe der Glucose. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 29—50. 1.—15/1. Pisa. Med. u. Exper.-pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Über den Grad der alkoholischen Gärung.* Durch Messung des Druckes des entwickelten CO₂ hat Vf. den *Vergärungsgrad* gärender Würzen bestimmt. Bei Hefemengen bis zu 150 Millionen Zellen im cem ist die entwickelte CO₂ der Hefemenge proportional. In Lsgg., deren Zuckerkonz. nicht zu groß oder zu klein ist, ist die Konzentration nur von geringem Einfluß auf den Gärungseffekt. — Der Vergärungsgrad ist für Dextrose, Lävulose, Rohrzucker u. Maltose praktisch derselbe, der Temperaturkoeffizient ist sehr groß, z. B. vergärt Glucose bei 20° 3,6 mal schneller als bei 10°, bei 40° 1,6 mal schneller als bei 30°. Folgende Zahlen geben die von einer einzelnen Hefezelle pro Sekunde vergorene Menge Zucker (F.) an

Temp.	F. 10 ¹⁴	Temp.	F. 10 ¹⁴	Temp.	F. 10 ¹⁴	Temp.	F. 10 ¹⁴
40	5,05	30	3,00	20	1,30	10	0,345
35	4,05	25	2,08	15	0,68	5	0,14

Vf. bespricht, wie weit man die gewonnenen Resultate für die Berechnung der zum Vergären einer Würze nötigen Zeit praktisch verwerten kann, und geht dann auf die von HARDEN und YOUNG (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 82. 371; C. 1910. II. 1075) ausgesprochene Anschauung über die Rolle der Phosphate bei der Gärung ein. Entsteht wirklich beim Zerfall des Hexosephosphats Lävulose, so müßte diese in der halbvergorenen Fl. nachzuweisen sein. — Etwaige Zwischenprod. der alkoh. Gärung müssen leicht vergärbare Verbb. sein. (Journ. of the Instit. of Brewing 17. 147; Wehschr. f. Brauerei 28. 141—43. 25/3. Ref. WINDISCH.)

PINNER.

Joh. Mendel, *Die Umsetzung verschiedener Zuckerarten durch Bakterien*. Die Verss. wurden mit *Lactose*, *Glucose*, *Maltose* und *Saccharose* und dem *Bact. vulgare* (*Proteus vulgaris*), *Bact. cloacae* Jordan, *Bact. lactis aerogenes* Escherich, *Bac. Fitzianus* und *Bact. coli commune* ausgeführt. Als Optimum der Konzentration der zu vergärenden Zuckerlsg. erwies sich, je nach den Eigenschaften der betreffenden Bakterien, ungefähr ein Gehalt von 6–10%. Das Spaltvermögen der Bakterien äußerte sich noch bei hoher Konzentration der Zuckerlsg. und erlosch — abhängig von der biologischen Qualität des jeweiligen verwendeten Organismus — erst bei Gehalten von 30–50% der verschiedenen Zuckerarten. Glucose in ihrer Eigenschaft als Monose wird von allen Bakterien bis zu Gehalten von 25–30% vergoren, Maltose wird gleichmäßig weitgehend umgesetzt. Mit Ausnahme des *Bact. vulgare* zersetzen die untersuchten Mikroben die 40%ig. Maltoselsg., *Bact. lact. aerogenes* sogar die 50%ig. Lsg. Diese Tatsache läßt sich wohl darauf zurückführen, daß die durch Hydrolyse entstehenden Glucosemolekeln von den Spaltzymen der Bakterien leichter weiter umgesetzt werden als fertiger Traubenzucker, vorausgesetzt, daß Enzyme auch bei der Bakteriengärung eine Rolle spielen. Lactose erweist sich den oben genannten Bakterien gegenüber (ausgenommen *Bact. vulgare*) als leidlich gut zugänglich; die geringere Löslichkeit dieser Zuckerart verhindert Beobachtungen der bakteriellen Leistungen bei höheren Konzentrationen. Einem hohen Saccharosegehalt gegenüber verhalten sich die Bakterien wie bei Maltose; ihr Spaltvermögen versagt erst bei höherer Konzentration, vielleicht in gleicher Weise wie dort, infolge der hier als Inversion bezeichneten Hydrolyse.

Die restlose Verarbeitung des Zuckers ist in keinem Vers. erreicht worden, die untersuchten Bakterien verhalten sich also hierin wie die Hefearten. Der meiste Zucker wird in 5%ig. Lsgg. vergoren, woraus zu schließen ist, daß — entgegen der Ansicht Anderer — die Optima der Zuckerkonzentrationen für die Bakterien nicht bei 1%, sondern bei 5–8% liegen. Die Gärungsdauer wird bei jedem Bakterium durch die Konzentration der Zuckerlsg. bedingt, sie beträgt bei geringem Zuckergehalte oft 5 Tage, bei hohem bis zu 16 Tagen. Der Unterschied der Gärungsdauer ist am kleinsten bei Lactose, am größten bei Maltose. Das Aufhören der Gärungserscheinungen wird nicht durch Absterben, sondern durch vorübergehende Hemmung der Spaltfähigkeit der Bakterien, vielleicht infolge der B. von S., bedingt. Die Lebensfähigkeit selbst erlischt erst weit später und hängt von der Widerstandskraft des Bakteriums ab.

Die in früheren Unterss. festgestellten *Stoffwechselprodd.*, wie A., Aceton, Milchsäure, Essigsäure, wurden auch hier vom Vf. bei allen Zuckerarten gefunden. Die *Menge der gebildeten Säure* und ihre Zus. ist nicht beständig, sondern abhängig von dem Umsetzungsvermögen der Bakterien, von der Zuckerart und der Konzentration der Lsg. *Bact. coli*, *Fitzianus*, *lactis aerog.* erzeugen verhältnismäßig viel Gesamtsäure, *Bact. vulgare* und zum Teil auch *Bact. cloacae* wenig. Die beiden erstgenannten Mikroben erzeugen in Glucose gleichmäßig die höchsten Säurewerte, die geringsten in Lactoselsgg. Im *Verhältnisse von flüchtiger und nichtflüchtiger Säure* herrscht keine Regelmäßigkeit, nur in Lactoselsgg. nimmt bei allen untersuchten Bakterien mit steigender Konzentration der Zuckerlsg. die flüchtige S. zu, die nichtflüchtige S. ab. Die Angaben früherer Untersucher über den Essig- und Milchsäuregehalt vergorener Zuckerlsgg. sind also nur für die betreffende Versuchsanordnung und die angewandte Konzentration gültig.

Für die *Gasmenge und die Zus. des Gases* sind dieselben Bedingungen maßgebend wie für B. und Zus. der S. *Bact. cloacae* und *lactis aerogenes* oxydieren die Spaltprodd. in höherem Maße bis zur B. von Gasen als andere Mikroben unter sonst gleichen Bedingungen. Im Zusammenhang damit steht die wechselnde Menge an CO₂ und H; besonders auffällig wechselt bei *Bact. lactis aërog.* das Ver-

hältnis von CO_2 :H in Glucose- und Saccharoselsgg. CH_4 -Bildung ist niemals beobachtet worden.

Von den *Zersetzungsprodd. des Peptons ist H_2S und Indol* nachgewiesen worden. Während H_2S nur in Lsgg. auftritt, die mit *Bact. vulgare* geimpft worden sind, wird Indol unter ganz verschiedenen Bedingungen erzeugt, z. B. bei Verwendung von 1%ig. Peptonlsg. mit Zusatz von 0,5% NaCl häufiger bei Ggw. von Maltose als von anderen Zuckerarten. *Bact. vulgare* erzeugt in Saccharose-Peptonlsgg., *Bact. lactis aerogenes* in Pepton-Lactoselsgg. besonders reichlich Indol. Die Spalttätigkeit des *Aerogenes* und mehr noch diejenige des *Bact. vulgare* wendet sich bei höherem Zuckergehalte wieder mehr den N-haltigen Nährstoffen zu. Auffällig ist das Ausbleiben von Indol bei *Bact. cloacae*. Die B. von Indol durch Bakterien steht besonders mit der Zus. des Nährbodens in Zusammenhang. Das Spaltvermögen der Bakterien Zuckerarten gegenüber beruht ebenfalls auf der Wrk. von Enzymen, die in ähnlicher Weise wie bei den Hefearten zu charakterisieren wären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 29. 290—330. 2/3. Tübingen. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

K. Saito, *Ein Beispiel von Milchsäurebildung durch Schimmelpilze. Chinesische Hefe, Rhizopus chinensis* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 154; C. 1905. I. 40), erzeugt in zuckerhaltigen Nährböden Milchsäure. 50 ccm Kojiwürze mit 11,1% Glucosegehalt besaßen 8 Tage nach erfolgter Impfung mit *Rhizopus* eine 7,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entsprechende Acidität. Die Identität der Milchsäure wurde durch die Krystallformen des Zn- u. Ca-Salzes, sowie durch die Polarisation (linksdrehende S.) u. durch qualitative Rkk. festgestellt. Diese Beobachtungen zeigen, daß Milchsäurebildung auch bei Schimmelpilzen vorhanden sein kann. Außer Dextrose wird Fructose, Maltose, Galaktose, Melibiose und Dextrin vom *Rhizopus chinensis* vergoren, nicht aber Rohr-, Milchzucker, Inulin und Raffinose. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 29. 289—90. 2/3. 1911. [Okt. 1910.] Tokio.)

PROSKAUER.

F. Löhnis, *Zur Kenntnis und Benennung der in Milch- und Molkereiprodukten vorkommenden Bakterien*. Die Einteilung der Milchsäurebakterien und nächstverwandten Formen ist folgende: 1. *Bact. pneumoniae* Friedländeri (*Bact. acidi lactici* Hüppe), 2. *Streptococcus pyogenes* Rosenb. (*Streptoc. lactis* Lister), 3. *Bact. caucasicum* (v. FRIEDREICH) L. et N. (*Bact. casei*), 4. *Micrococcus pyogenes* Rosenb. (*Microc. lactis acidi*). Hier können die Säurelabbakterien nicht eingereiht werden. Alkali- oder Säurebildung können nicht als Basis für die wissenschaftliche Abgrenzung der verschiedenen Gruppen dienen. Zwecks Vermeidung von Mißverständnissen erscheint es wünschenswert, daß die nach den Regeln der wissenschaftlichen Nomenklatur nicht existenzberechtigten Bezeichnungen für die häufigsten Milchsäurebakterien (wie *Bact. lactis acidi*, *Bac. lactis acidi*, *Bac. bulgaricus* etc.) vermieden werden; gleiches gilt für die Neueinführung scheinbar nach Art wissenschaftlicher Speziesbezeichnungen gebildeter Trivialnamen. Die *Lactobacillen* (Gruppe des *Caucasicus*) sind fast allenthalben im landwirtschaftlichen Betriebe nachzuweisen und finden sich am häufigsten im Verdauungstraktus der Wiederkäuer (namentlich junger Tiere), in fermentierter Milch u. im Käse. Mit Hefeextrakt versetzte Milch hat sich für die elektive Züchtung gut bewährt. Ihre Verwandtschaft mit den Streptokokken, Aktinomyceten und gewissen Sporenbildnern tritt immer deutlicher hervor. — Wie in den *Hartkäsen*, scheint auch in den *Weichkäsen* gewissen Milchsäurebakterien die größte Wichtigkeit zuzukommen. An der n. Rindenfärbung der Weichkäse können verschiedenartige Kurzstäbchen aktiv beteiligt sein, deren Be-

deutung für die betreffenden Käsesorten noch der weiteren Aufklärung bedarf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 29. 331—40. 2/3. Leipzig.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kutteneuler, *Nahrungs- und Genußmittel* (ausgenommen Milch- und Molkereiprodukt., Brauerei, Bakteriologie und W.). Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1910. (Chem.-Ztg. 35. 322—23. 25/3. 338—39. 30/3. 347—49. 1/4.) BLOCH.

Vamvakas, *Untersuchung einer Milch, welche in Canca Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte*. In der fraglichen Milch ließ sich durch die Analyse nichts Verdächtiges nachweisen, auch konnten die beobachteten Vergiftungserscheinungen nicht auf Pflanzen zurückgeführt werden, welche von den Milchtieren gefressen werden. Die Ursache der Vergiftungserscheinungen dürfte eher in der Ggw. der von NOCARD studierten Mikrobe brandig gewordener Milchwarzen zu suchen sein. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 90—94. März. Canca.) DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Das Trockenextrakt der Rotweine der Gironde*. Die Republik Argentinien läßt neuerdings nur solche Weine als Rotweine der Gironde in das Land, welche mindestens 24 g Trockenextrakt pro l besitzen. Vf. zeigt an der Hand von nahezu 1600 Analysen aus den Jahren 1898—1909, daß diese Forderung unberechtigt ist, und daß die roten Bordeauxweine nur selten ein Trockenextrakt von 24 g erreichen. Das Trockenextrakt schwankte in den genannten Jahren zwischen 20,2 und 22,9 g und betrug im Mittel 21,8 g pro l. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 98—100. März.) DÜSTERBEHN.

L. Roos, *Getrocknete griechische Weintrauben*. Angaben über Weinbau in Griechenland, Rosinen- und Korinthenfabrikation, Herst. von Kunstweinen und Brantweinen aus denselben. Vf. weist an der Hand von Rentabilitätsberechnungen darauf hin, daß die Einfuhr solcher Kunstprodd. nach Frankreich bei den jetzigen Weinpreisen sich nicht lohnt, daß dagegen die Herst. solcher für den Fälscher im Inland lohnend sein würde. Er hält es für wichtig, auf solche Prodd. zu fahnden, um so mehr da allein im Dezember 600 t nach Frankreich importiert wurden. (Ann. des Falsifications 4. 113—26. März. Montpellier. Weinbauschule.) GRIMME.

Giovanni Leoncini und Carlo Manetti, *Kastanienmehl, seine Zusammensetzung und sein Nährwert*. Vf. haben 8 Sorten Kastanienmehl verschiedenster Provenienz vollständig analysiert u. die erhaltenen Werte in 2 Tabellen zusammengestellt. In einer anderen Tabelle werden die Mittelwerte mit den wichtigsten Cerealien (Weizen, Gerste, Hafer, Mais, Reis) in Vergleich gesetzt. Im Stärkegehalt steht Kastanienmehl an letzter Stelle, im Eiweißgehalt an vorletzter, im Zuckergehalt an erster, im Fettgehalt an dritter Stelle. Betreffs Untersuchungsverfahren und der reichhaltigen Literatur wird auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 66—83.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

Marcille, *Über die Wirkungsweise des zur Bekämpfung von Oidium angewandten Schwefels*. Die mehrfach als Ursache der Wrkg. angenommene Verflüchtigung des Schwefels ist von sehr geringer Bedeutung, denn unl. S verlor in Tunis in der Sonne

während eines ganzen Sommers bei maximal 67° nur 4,75% seines Gewichts (3% davon als Sublimat auf dem Deckel zurückerhalten), reiner sublimierter S (mit 27% unl. S) nur 0,46% und gepulverter sogar nur 0,12%. Ebenso fand die von E. MACH vertretene Wrkg. durch Oxydation infolge B. von SO₂ bei Verss. der Oxydation durch Luftströme bei verschiedenen Temp. und Auffangen des Verflüchtigten in Jodlsg. keine Bestätigung. Bei 50—95° ließen sich nach 7—8-stdg. Luftüberleiten nur unbedeutende Mengen H₂SO₄ nachweisen; bei Sommersonnenlicht allein war das Resultat überhaupt negativ. Bei Verss. nach POLLACCI (Moniteur scient. [4] 22. I. 373; C. 1908. II. 664) mit Anwendung von Feuchtigkeit, Erneuerung der Luft und gleichzeitiger Lichtwrkg. wurden aus unl. S während des ganzen Sommers nur 0,22% SO₃, aus sublimiertem nur 0,02% erhalten, hauptsächlich infolge der Lichtwrkg. — Der Vf. vertritt nun die Ansicht, daß die Wrkg. des S auf Oidium allein auf die in ihm enthaltene Schwefelsäure zurückzuführen sei. Diese ist am erheblichsten in dem in CS₂ unl. S; beim sublimierten S betrug der Gehalt 0,2—0,625% SO₃. Der Schwefel bildet nur den Träger für die Schwefelsäure, und diese wirkt erst dann, wenn durch Kondensation von Feuchtigkeit die Bedingungen zur Entw. von Oidium begünstigt sind. Die sich bildenden Tröpfchen lösen die S., imprägnieren die Sporen und das Mycel des Pilzes und zerstören sie schließlich, wenn die saure Lsg. durch Verdunstung konzentrierter geworden ist. Es empfiehlt sich daher die Anwendung von besonders schwefelsäurereichem, sublimiertem Schwefel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 780—83. [20/3.*]) BLOCH.

A. Contino, *Über den Mangangehalt italienischer Erden*. Ausführliche Literaturzusammenstellung über den Mangangehalt im Boden und der Asche der auf solchen Böden gewachsenen Pflanzen. Vf. hat zahlreiche italienische Böden untersucht und die Resultate auf Mn₂O₄ berechnet in einer Tabelle zusammengestellt. Die Best. erfolgte nach folgender Methode: 10—20 g des lufttrockenen Bodens (je nach dem Gehalt an Mn) werden mit 25—50 cem Königswasser zur Trockne verdampft, mit w. W. aufgenommen und die Lsg. neutralisiert. Ausfällen von Fe, Al, P₂O₅ etc. mit Na-Acetat, Filtrat auf dem Wasserbade einengen und bei 50° mit Cl sättigen. Nd. auswaschen, in HCl lösen, eindampfen, bis die überschüssige HCl verjagt ist, in W. aufnehmen, mit Ammoniumcarbonat ausfällen, 12 Stdn. stehen lassen, abfiltrieren und Nd. nach dem Glühen als Mn₂O₄ wägen. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 51—55. Avellino. Landwirtschaftl. chem. Lab. der K. Weinbauschule.) GRIMME.

R. Perotti, *Über die Meßmethoden der Mikrobentätigkeit im Erdboden*. (Vgl. S. 916.) Vf. weist auf die bei der Bodenunters. nach REMY zu beachtenden komplizierten Bedingungen hin u. zeigt, daß diese Methode mit den geeigneten Modifikationen nach LEMMERMANN, KOCH, PETIT und VOGEL einen wichtigen Behelf in der modernen Technik der bodenbakteriologischen Unters. darstellt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 266—74. 19/2. Rom. Bakter. landw. Lab. der R. Stazione di Patologia vegetale.) ROTH-Cöthen.

Theodor Alexander, *Über die Produktion, Kontrolle und Anwendung der künstlichen Düngemittel* gibt Vf. eine zusammenfassende Darst., die besonders die Verhältnisse in Österreich berücksichtigt. Er warnt vor einer allzu unbesonnenen Anwendung der Kaliumsalze, da die österreichischen Böden im allgemeinen nicht so kaliarm sind wie die norddeutschen. — Die Best. der citratlöslichen Phosphorsäure in der Thomasschlacke hat nicht den Wert, der ihr von den deutschen Versuchsstationen beigelegt wird. Bei zahlreichen Feldversuchen in Österreich konnte ein Unterschied in der Düngerwirkung der verschieden citratlöslichen

Schlacken nicht ermittelt werden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 82—87. 1/4. 1911. [3/12. 1910.] Vortrag im Verein österreichischer Chemiker.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Stremme, *Allophan, Halloysit und Montmorillonit sind in der Tat nur Gemenge von Tonerde- und Kieselsäuregel*. In der Entgegnung auf THUGUTTS Arbeit (S. 1005) kommt Vf. auf Grund seiner u. VAN DER LEEDENS Verss. (S. 1241) zu dem Schluß, daß kein Glied in der Kette der Übereinstimmungen des chemischen und physikalischen Verhaltens zwischen den künstlichen Fällungen und den Allophanoiden fehlt, daß demnach letztere für die gemengten Gele von Tonerde und Kieselsäure zu erklären sind. Wenn THUGUTT in einigen Fällen (namentlich beim Cimolit) mit Kobaltsolution keine Blaufärbung erhielt, so ist daran zu erinnern, daß nach FRESSENIUS u. PLATTNER die Ggv. von Oxyden die Kobaltrk. stört, und daß der Biliner Cimolit von solchen mehr als 6% enthält. Das Ausbleiben der Rk. spricht nicht gegen das Vorhandensein von freier Tonerde in den Allophanoiden, die kein von dem jener abweichendes individuelles Verhalten zeigen. Gegenüber der Prüfung mit organischen Farbstoffen ist Vorsicht geboten, denn BEHRENS hat schon darauf hingewiesen, daß die Farbstofflg. auf eingetrocknetes Hydroxyd weniger gut als auf frisch gefälltes wirkt, und Vf. erhielt an altem Sammlungsmaterial andere Resultate als an noch bergfeuchten Stücken, auch ließ sich eine Färbung häufig durch Essigsäurezusatz noch hervorrufen, weil der aufgenommene Farbstoff zunächst mit den absorbierten Basen farblose Salze gebildet hatte. Schließlich weist Vf. darauf hin, daß VON WEIMARN die THUGUTTSche Ansicht widerlegt hat, denn die Basen können in den Allophanoiden wegen ihrer Auswaschbarkeit nicht chemisch gebunden sein, würden also mit THUGUTTS angenommenen S. unbestimmte Verbb. bilden müssen, die es nach VON WEIMARN nicht gibt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 205—11. 1/4. Berlin.) ETZOLD.

O. Stutzer, *Über Phosphatlagerstätten*. Die Arbeit ist ein gekürzter Abdruck des entsprechenden Abschnittes aus des Vfs. im Erscheinen begriffenen Lehrbuche über „Nichtmetallische Lagerstätten“. Die verschiedenen Phosphatlagerstätten werden nach Struktur, chemischer Beschaffenheit und Entstehung durchgesprochen, wobei sich ergibt, daß alle wichtigen organischer Entstehung sind, u. bei ihrer B. Umsetzungen und Konzentrationsprozesse eine wichtige Rolle spielen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 73—83. März. Freiberg.) ETZOLD.

Ed. Donath, *Zur Kenntnis der fossilen Kohlen*. Vorläufige Mitteilungen. (Vgl. Chem.-Ztg. 32. 1272; C. 1909. I. 461.) Der Vf. nimmt Stellung zu Anschauungen von POTONIÉ und WALTHER, welche sich zum Teil den seinig angeschlossen. Dunkelbraune Einschlüsse (in Mährisch-Ostrau) und schwarze, mürbe, holzkohleartige Abgrenzungen dieser gegen die Steinkohlenmasse wurden mit verd. HNO₃ destilliert. Das Filtrat zeigte rote Färbung und die anderen früher beschriebenen Rkk. Im Destillat ließ sich deutlich HCN durch die Berlinerblaurk. nachweisen. Andererseits gaben braune Stücke bei den gleichen Prüfungen keine Färbung des Filtrats, dagegen im Destillat deutlich HCN-Rk. Demnach war die in der Steinkohlenmasse eingeschlossen gewesene Holzsubstanz noch nicht so weit abgebaut, während das andere sie umgebende Material den Prozeß der Steinkohlenbildung durchgemacht hatte. Die Ansicht POTONIÉS, in der *Steinkohle* sei im allgemeinen *Lignin nicht mehr nachweisbar*, trifft daher nicht zu. In gewissen Steinkohlen sind auch Abbauprod. von Holzgewächsen enthalten, welche jedoch

gegen die Hauptmasse zurücktreten, doch muß ein solches holziges Urmaterial nicht vorhanden gewesen sein. — Der Vf. äußert sich dann über POTONIE'S Torfhumustheorie. Bei Braunkohlenanthraciten ließ sich im Salpetersäuredestillat noch immer HCN deutlich nachweisen, wirklicher Steinkohlenanthracit blieb beim Kochen mit verd. HNO_3 vollständig indifferent. — In den früher untersuchten Kohlen ist vermutlich nicht allein Anthracen, sondern auch ein Isomethylanthracen (vgl. LISSNER, S. 257) enthalten. (Chem.-Ztg. 35. 305—7. 21/3. Lab. f. chem. Technologie I. Deutsche techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

Schloesing sen., *Über die Mutterlaugen der Salzteiche*. Vf. hat die Zus. der Mutterlaugen der Salzteiche von Goulette, Tunis, vom Beginn der Krystallisation des Kochsalzes an bis zur Zurückbeförderung der Laugen ins Meer studiert. Die Proben wurden morgens bei Temp. von 18—20° genommen. Die folgenden Werte beziehen sich auf 1 l W.:

Grad der Lauge nach BEAUMÉ	25,5	27,6	28,6	29,56
NaCl	257	229,4	197,3	171,4
CaSO ₄	1,3	—	—	—
MgSO ₄	21,9	42,1	56,5	69,1
MgCl ₂	32,3	62,2	81,7	99,7
KCl	6,7	13,8	18,3	23,3
NaBr	0,8	1,5	2,0	2,5.

Diese Analysenergebnisse werden vom Vf. eingehend erörtert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 741—46. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

W. Rosenkranz, *Analytische Chemie*. Bericht über Fortschritte im zweiten Halbjahr 1910 (neue Rkk. und Trennungsmethoden, Gewichts-, Maß-, Gasanalyse etc.). (Fortschritte d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 385—400. 1/4. Berlin.) BLOCH.

Oskar Schultze, *Über die Anwendung der Osmiumsäure und eine neue Osmiumhämatoxylinmethode*. Vf. gibt ausführliche Vorschriften zur Darst. von mikroskopischen Präparaten nach der erwähnten Methode, welche zwar keine spezifische ist, aber doch die Unterschiede in der Struktur der einzelnen Zellen und Gewebe klar hervortreten läßt. — Der Wert der Osmiumsäure für die mikroskopische Technik besteht darin, daß sie die sichtbare Struktur der Zellsubstanzen erhält, ohne daß Artefakte entstehen, u. daß sie eine Anzahl von Stoffen innerhalb der Zelle, welche in A. l. sind, so verändert, daß sie in A. unl. werden. — Die Aufbewahrung der Lsgg. von Osmiumsäure braucht nicht in dunklen Gefäßen zu geschehen, da ihre Zers. nicht vom Licht beeinflußt wird. Nur vor organischen Verunreinigungen u. höheren Temp. sind die Lsgg. zu schützen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 465 bis 475. 31/3. 1911. [8/11. 1910.] Würzburg.) KEMPE.

Hugo Fischer, *Negativfärbung von Bakterien*. Das Verf. des Vf. schließt sich dem BURRISCHEN Tuscheverfahren an. Es benutzt solche Anilinfarben, welche von Bakterienzellen nicht aufgenommen werden, am besten Kongorot und Nigrosin. Man mischt gleich große Tropfen der Bakterien enthaltenden Fl. u. der gesättigten Lsg. des Farbstoffs, läßt auf dem Objektträger antrocknen u. bringt Canadabalsam und Deckglas darauf. Man erhält so Bilder, in denen sich die kleinsten Mikroben

deutlich von dem dunklen Hintergrunde abheben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27. 475—76. 31/3. 1911. [30/11. 1910.] Berlin.) KEMPE.

J. J. Hazewinkel und J. J. Robijn, *Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes von Säften*. Will man den SO_2 -Gehalt eines Zuckersaftes titrimetrisch bestimmen, so empfiehlt es sich, vorerst den Saft so weit zu verdünnen, daß der Zuckergehalt unter 0,04% bleibt, ferner nicht zu wenig Saft zu verwenden, den Saft zu der Jodlsg. zu geben und nicht umgekehrt, und schließlich die Best. ein zweites Mal zu wiederholen. Es wird eine große Anzahl Analysen mitgeteilt, welche diese Ratschläge rechtfertigen. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie. Nr. 43. 555—63. 18/1. Sep. von den Vff.) LEIMBACH.

Otto Herting, *Die quantitative Bestimmung der Chloride in Bromiden*. Zur schnellen Best. von Chloriden in Bromiden erhitzt man mit chlorfreiem PbO_2 (aus Mennige und Essigsäure hergestellt) und 50%_{ig}. Essigsäure, bis keine Br-Dämpfe mehr entweichen, und die M. Sirupkonsistenz bekommt. Nach dem Lösen in W. läßt sich die Chloridmenge genau (0,1% Fehlergrenze) titrieren. (Pharmaz. Ztg. 56. 253—54. 29/3. Philadelphia.) ALEFELD.

A. F. Seeker und W. E. Mathewson, *Die Bestimmung des Jods in organischen Verbindungen und seine Trennung von anderen Halogenen*. Bei der Best. von Halogen in käuflichem Erythrosin (das häufig durch Chlor- und Bromsubstitutionsprodd. des Fluoresceins verunreinigt ist) erwies sich die CARIUSsche Methode als wenig zuverlässig. Die Vff. fanden, daß vollständige Zerstörung der organischen Substanz erreicht wird, wenn man die Erythrosinlsg. mit KMnO_4 und HNO_3 behandelt; Chlor und Brom werden hierbei in flüchtige Prodd. umgewandelt, während alles Jod ohne Verlust in Jodsäure übergeführt wird. Ist viel Chlor anwesend, so kann der letzte Rest durch zweimalige Behandlung des Rückstandes mit HNO_3 entfernt werden. Die Best. des Jods im Rückstand nach erfolgter Oxydation erfolgt, indem man mit wenig W. aufnimmt, HNO_3 zufügt, mit überschüssiger schwefliger S. das Manganoxyd löst und die Jodsäure reduziert, zur klaren Lsg. AgNO_3 gibt und so lange kocht, bis das überschüssige SO_2 entfernt und das AgJ koaguliert ist. — Die Methode eignet sich, mit geringen Abänderungen, zur Best. des Jods auch in anderen Verbb., z. B. im Jodoform, Phenyljodid und in anorganischen J-Verbb. bei gleichzeitiger Ggw. von Chloriden und Bromiden. (Chem. News 103. 61—62. 10/2. New-York. Food and Drug Insp. Lab.) BUGGE.

Vincent Edwards und Dudley Chads, *Notiz über den Kjeldahlprozeß*. Um das Stoßen, Schäumen und Überkochen bei der Unters. von Nitraten zu vermeiden, arbeiten Vff. in Kupfergefäßen unter Benutzung von granuliertem Zinn — an Stelle von Zink — als Reduktionsmittel. (Chem. News 103. 138. 24/3. [4/3.] Barking.) STEINHORST.

Napoleone Passerini, *Colorimetrische Phosphorsäurebestimmung*. Es handelt sich um schnelle Best. solch kleiner Mengen, wie sie in Bodenproben vorkommen. Die Probe wird wie folgt vorbereitet: Erhitzen von 10 g lufttrockenem Feinboden nach dem Durchfeuchten mit W. mit 30—40 ccm konz. HNO_3 (je nach dem Kalkgehalt) kurze Zeit auf dem Sandbade. Filtrieren u. auf 250 ccm auffüllen. 50 ccm Filtrat nochmals eindampfen, in HNO_3 lösen u. auf 50 ccm auffüllen. 25 ccm mit verd. Ammoniummolybdatlsg. bei 25—30° ausfällen, Nd. in verd. NH_3 lösen, auffüllen auf 100 ccm und NH_3 verjagen. Beschießen von 2 gleichen colorimetrischen Gläsern mit 15 ccm W. u. 2 ccm einer k. gesättigten Gerbsäurelsg. Zugeben von 1—1,5 oder höchstens 2 ccm einer P_2O_5 -Lsg. von bekanntem Gehalt, resp. tropfen-

weise aus in $\frac{1}{20}$ ccm geteilter Bürette die zu untersuchende Lsg., bis die Farbtöne gleich sind. — Die Best. des P_2O_5 in W. geschieht wie folgt: 1 l eindampfen, Rückstand glühen und mit HNO_3 auf dem Sandbade so oft abdampfen, bis die organische Substanz zerstört ist. Auflösen in verd. HNO_3 , Ausfällen u. Behandeln wie oben. Es folgen Angaben über die Herst. der Typslg., sowie vergleichende Analysen nach der colorimetrischen u. gewichtsanalytischen Methode. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 5—10; Gazz. chim. ital. 41. I. 182—86. 17/4. 1911. [5/7. 1910]. Ist. Agr. Scandicci. Florenz.) GRIMME.

K. Feist, *Bestimmung der unterphosphorigen Säure in Arzneimitteln*. Auf Grund zahlreicher Verss. stellt der Vf. für die Best. der unterphosphorigen S. in Sirup. Hypophosphit. compos. D. A. V. folgende Methoden auf: 1. Aschebest.: Erhitzen von 3 g Sirup mit 0,01 g Ammoniumvanadat u. 15 g HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbade und Eindampfen zur Trockne. Rückstand mit W. in gewogene Porzellanschale spülen, eindampfen und glühen. Er soll 0,126—0,156 g wiegen. — 2. Phosphorbest.: Asche in 50 ccm W. und 10 ccm 25%ig. HNO_3 lösen und zunächst nach der Molybdänmethode, sodann mit Magnesiamixtur fällen. Der Glührückstand soll 0,20—0,24 g wiegen. (Apoth.-Ztg. 26. 253—54. 1/4. Gießen. Pharm.-chem. Abteil. d. chem. Univ.-Lab.) GRIMME.

Georg Hattensaur, *Die Arsenbestimmung in Kiesen*. Die beste Methode ist die Aufschließung des Kieses nach NAHNSEN (Chem.-Ztg. 11. 692; C. 87. 824) im allgemeinen unter Befolgung des Analysengangs nach VILSTRUP (Chem.-Ztg. 34. 350; C. 1910. I. 1749), Überführung des als As_2S_3 gefällten As in das entsprechende Silbersalz und Best. des Silbergehaltes des letzteren durch Kapellation. Man löst den durch H_2S erzeugten Nd. in Br oder Bromsalzsäure, filtriert von Bromschwefel ab, vertreibt das überschüssige Br möglichst durch Erwärmen, wiederholt die Fällung durch H_2S vorsichtig oder macht stark ammoniakalisch und fällt mit Magnesiamischung; man filtriert nach 24 Stdn., löst den As-Nd. auf dem Filter u. an den Wänden des Füllungsgefäßes in HCl, versetzt mit dem gleichen Volumen konz. HCl, füllt As nochmals mit H_2S und erhält so einen in Ammoniumcarbonat glatt löslichen Nd., aus welchem das As in bekannter Weise in wägbare Form übergeführt wird. Oder man versetzt die durch Oxydation des sulfoarsensauren Ammoniums mit HNO_3 u. Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnene chlorfreie Lsg. von arsensaurem Ammonium mit $AgNO_3$, neutralisiert genau mit NH_3 u. erwärmt. Der Nd. von Ag_3AsO_4 reißt bei Ggw. von NH_4NO_3 kein $AgNO_3$ mit nieder. Am besten verwendet man deshalb zum Füllen nicht eine wss. Lsg. von $AgNO_3$, sondern eine salpetersaure Lsg. von Feinsilber. Man dekantiert, wäscht den Nd. mit k. W., bis das Waschwasser keine Silberrk. mehr zeigt, trocknet Filter u. Nd. vor der Türe einer heißen Muffel, setzt 2—3 Probierzentner Kornblei zu, siedet an, treibt den erhaltenen Bleiregulus auf der Kapelle ab und erhält aus dem Gewicht des erhaltenen Silberkorns nach Rücksichtnahme auf Kapellenzug und Silbergehalt des zugesetzten Kornbleis das in der Einwage enthaltene As. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 175—78. 1/4. Generalprobieramt Wien.) BLOCH.

W. Lenz und N. Schoorl, *Mikrochemische Reaktion auf Natrium*. Ein geeignetes Reagens zum mikrochemischen Nachweis von Na ist NH_4 -Uranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot NH_4(C_2H_3O_2) + 3H_2O$. Wird dies Salz fein zerrieben und bei gewöhnlicher Temp. an den Rand eines Na-haltigen Tropfens gebracht, so entstehen sofort charakteristische Tetraeder von $NaC_2H_3O_2 \cdot UO_2(C_2H_3O_2)_2$. Ist neben Na auch K zugegen, so müssen diese beiden Metalle zuvor voneinander getrennt werden. (Chemisch Weekblad 8. 266—68. 1/4.; Ztschr. f. anal. Ch. 50. 263—65. Utrecht. Pharm. Univ.-Lab.) HENLE.

N. Schoorl, *Die mikrochemische Reaktion auf Aluminium mit Caesiumchlorid.*

Während reines CsCl nicht imstande ist, in einer schwefelsauren Al-Lsg. ein Auskrystallisieren von Cs-Alaun zu veranlassen (vgl. Chemisch Weekblad 4. 819; C. 1908. I. 408), gelingt dies leicht, wenn dem für die Rk. verwandten CsCl absichtlich geringe Mengen feingeriebenen Caesiumalauns (1 : 1000000) zugesetzt werden. (Chemisch Weekblad 8. 268—69. 1/4.; Ztschr. f. anal. Ch. 50. 266—67. Utrecht. Pharm. Univ.-Lab.)

HENLE.

J. L. M. Van der Horn van den Bos, *Quantitative Trennung von Barium, Strontium und Calcium.* Zur Trennung von Barium und Strontium wird die verd. Lsg. in der Siedehitze erst mit 10—15 Tropfen Eg., dann tropfenweise unter stetem Umrühren mit einem kleinen Überschuß Ammoniumchromat versetzt. Nach der Abkühlung gießt man die helle Fl. durch einen GOOCHSchen Tiegel ab und wäscht den zurückbleibenden Nd. 3—4 mal mit w., essigsäure- u. ammoniumchromathaltigem W. nach. Dann erst spült man das BaCrO₄ in den Tiegel und wäscht den Überschuß Ammoniumchromat mit w. W. weg, bis das Filtrat mit AgNO₃ nur noch eine schwache Färbung anzeigt. Das BaCrO₄ wird in dem Tiegel schwach geglüht. Zur Best. des Sr wurde das Filtrat des BaCrO₄ eingedampft, eine kleine Menge W. wird zugesetzt, mit Ammoniak neutral oder schwach alkal. gemacht und nach Zusatz von Ammoniumchromat wieder beinahe bis zur Trockne eingedampft. Nach der Abkühlung wird die M. mit 50% ig. A. innig verrieben, wiederholt dekantiert, bis der A. durch den GOOCHSchen Tiegel farblos hindurchläuft, dann spült man das SrCrO₄ in den Tiegel und wäscht schließlich noch mit 96% ig. A. nach. Der Tiegel wird bei 80—90° getrocknet und nach Abkühlung gewogen. Die Best. von Ca im Filtrat des SrCrO₄ wurde nicht durchgeführt, ist aber jedenfalls möglich. Der Nachteil der Methode, die auch auf die Einzelbest. von Ba und Sr angewendet werden kann, ist in der Umständlichkeit des Auswaschens zu sehen u. darin, daß der Sr-Gehalt nicht zu hoch werden darf.

Die titrimetrische Best. von Barium und Strontium gestaltet sich folgendermaßen und läßt sich ebenfalls ohne weiteres auf die Einzelbest. übertragen: die Lsg. enthält z. B. 157,0 mg Ba und 131,7 mg Sr. Man verd. auf 300 ccm, kocht, säuert mit 10—15 Tropfen Eg. an, fügt tropfenweise 50 ccm 0,2088-n. K₂Cr₂O₇ hinzu, die vorher mit Ammoniakgelb gefärbt worden waren. Nach der Abkühlung bringt man das Volumen auf 500 ccm, läßt die Fl. sich klären u. filtriert und titriert mit 0,0259-n. Thio-sulfatlg. Es sind nötig davon 54,1 ccm. Also verbraucht: $50 \times 0,2088 - 54,1 \times 5 \times 0,0259 = 3,425$ ccm n. K₂Cr₂O₇, entsprechend $3,424 \times 0,4581$ g Ba = 156,8 mg Ba. Zur Best. des Strontiums wurden noch 350 ccm der BaCrO₄-Fl. filtriert, beinahe zur Trockne eingedampft, 10 ccm 0,2088 n. K₂Cr₂O₇ hinzugefügt, neutral gemacht, nochmals beinahe zur Trockne eingedampft. Nun verreibt man den Rückstand mit 50% ig. A. u. füllt mit 50% ig. A. bis auf 250 ccm auf. Unter zeitweiligem Umschütteln läßt man den A. etwa $\frac{1}{2}$ Stde. lang wirken, filtriert dann 100 ccm ab und gibt sie zu einer mit HCl angesäuerten Jodkaliumlg. Nach 2—3 Min. verd. man mit W. u. titriert. Nötig sind 59,3 ccm 0,0259-n. Thio-sulfatlg. In 100 ccm des BaCrO₄-Filtrates sind 54,1 ccm 0,0259-n. K₂Cr₂O₇, also in 350 ccm: $3,5 \times 54,1 \times 0,0259 = 4,905$ ccm n. K₂Cr₂O₇. Noch zugefügt wurden 10 ccm 0,2088-n. K₂Cr₂O₇, also im ganzen in den 350 ccm Lsg. 6,993 ccm n. K₂Cr₂O₇, demnach verbraucht $6,993 - 59,3 \times 2,5 \times 0,0259 = 3,153$ ccm n. K₂Cr₂O₇, entsprechend $3,153 \times 0,0292$ g Sr in 350 ccm ursprüngliche Lsg., im ganzen aber $\frac{10}{7} \times 3,153 \times 0,0292 = 131,5$ mg Strontium. Ist Calcium anwesend, so wird es nach Ba und Sr aus dem Filtrat des SrCrO₄ kochend mit Ammoniumoxalat niedergeschlagen. Der Nd. wird nach der Dekantierung mit oxalathaltigem W., dann mit reinem, w. W. ausgewaschen. Schließlich wird in der bekannten Weise mit KMnO₄

titriert: (Chemisch Weekblad 8. 5—10. 7/1. 1911. [Dez. 1910.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) LEIMBACH.

L. Moser und L. Machiedo, *Die Trennung des Strontiums von Calcium*. Vf. hat das Verf. von S. G. RAWSON (Journ. Soc. Chem. Ind. 16. 113; C. 97. I. 772) zur Trennung von Sr und Ca, beruhend auf der verschiedenen Löslichkeit der Nitrate in konz. HNO_3 , geprüft und gefunden, daß das Verf. nicht brauchbar ist. Vf. empfiehlt das Verf. von FRESSENIUS (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 32. 189; C. 93. I. 796). (Chem.-Ztg. 35. 337—38. 30/3. Wien. Lab. d. Techn. Hochsch.) ALEFELD.

O. Prandi und A. Civetta, *Der Mangangehalt des Weines*. Ausführliche Literaturangaben. Die Vf. benutzen bei ihren Verss. den colorimetrischen *Nachweis*: Die Asche von 250 ccm Wein wird mit konz. H_2SO_4 bis zur Verjagung des HCl erhitzt, in wenig W. aufnehmen, mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) zum Sieden erhitzen, nach u. nach etwa 0,5 g PbO_2 eintragen u. kurze Zeit kochen. Noch heiß durch Asbest filtrieren und nach dem Erkalten auf 25 ccm auffüllen. Als Vergleichsfl. dient eine Lsg. von KMnO_4 von bekanntem Gehalt. Bei den untersuchten Weinproben schwankte der Mn-Gehalt zwischen 0,00053 und 0,00165 g Mn pro Liter. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 58—65. 1911. [Okt. 1909.] Alba. Chem. Lab. d. Weinbauschule.) GRIMME.

E. Durier, *Untersuchung von Kupferpräparaten*. Nachweis von Analysefehlern, hervorgerufen durch nicht sachgemäße Probenahme, Anleitung zu einwandfreier Probenahme. Die Unters. geschieht am besten wie folgt: 5,0 der Mischprobe werden zur Entfernung organischer Verunreinigungen geglüht. Nach dem Erkalten mit einigen Tropfen W. anfeuchten und mit 5 ccm H_2SO_4 auf dem Sandbade zur Trockne verdampfen, mit W. zu 250 ccm auflösen. 100 ccm Filtrat mit 20 ccm HNO_3 (36° Bé.) versetzen, auf 250 ccm auffüllen u. Mischung elektrolysieren. Das Ende der Elektrolyse erkennt man durch Zugabe einiger Tropfen Ferrocyankalium oder Formaldoxim. Die mit Cu bedeckte Kathode wird durch Einstellen in W., darauf mit A. u. Ä. gewaschen u. nach dem Trocknen gewogen. Die Berechnung geschieht wie folgt: $\text{Cu} \times 50 = \% \text{Cu}$; $\text{Cu} \times 196,9 = \% \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Betreffs Einzelheiten, besonders Apparatur für die Elektrolyse, wird auf das Original verwiesen. (Ann. des Falsifications 4. 133—38. März. Laboratoire central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

Alexis Wichmann, *Vereinfachtes Verfahren für die Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl im Wachs*. Reichhaltige Literaturangaben. Vf. hat wie folgt gearbeitet: Erhitzen von 1 g Wachs mit 10 ccm absol. A. in zugebundener 100 ccm-Flasche, welche in den Sterilisierungsapp. nach MAX NYMAN (C. 1910. I. 1402) eingehängt wird. 5 Minuten unter öfterem Schütteln erhitzen, 3 Minuten abkühlen, mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH titrieren (Phenolphthalein), Zusatz von 20 ccm derselben KOH und 25 Minuten erhitzen, wiederum 3 Minuten abkühlen und zurücktitrieren. Vergleichende Analysen nach der neuen Methode, dem alten Alkoholverf. und dem Xylolverf. sind in einer Tabelle zusammengestellt. Das neue Verf. liefert höhere und besser übereinstimmende Werte in kürzerer Zeit und mit weniger Material. (Pharm. Zentralhalle 52. 363—67. 6/4. [Jan.] Helsingfors. Pharm. Inst.) GRIMME.

Leonhard Wacker, *Zur colorimetrischen Methode der Bestimmung der Molekulargröße von Polysacchariden* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2675; C. 1909. II. 867). Bei dieser Best. hat man nicht nötig, die Farbstärke nach der Inversion festzustellen, solange Prodd. von der allgemeinen Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n\text{H}_2\text{O}$ in Frage

kommen, da dann die Intensität konstant ist, bezw. mit steigendem Mol.-Gew. des Polysaccharids ganz wenig zunimmt (die Differenz zwischen einem Polysaccharid von 4 und 10 Hexosen beträgt nur 1,7% an Farbstärke). Die *konstante Farbstärke* (im Mittel 109, bei Glucose 100) der Polysaccharide nach der Inversion dividiert durch die je nach der Größe des Moleküls variable Farbstärke vor der Inversion ergibt die Molekulargröße, d. h. die Zahl, welche früher als Inversionsquotient bezeichnet wurde. Lävulose und invertierte lävulosehaltige Polysaccharide liefern als Ausnahmen eine intensivere Farbreaktion, als die Theorie erfordert.

Der Vf. hat die Farbstärke äquimolekularer Kohlenhydratmengen (Glycerin, Arabinose, Mannit, Lävulose, Inosit, Galaktose, Mannose, Maltose, Milchzucker, Rohrzucker, Raffinose, Achroo- und Erythroextrin, Stärke, Glykogen und Gummi arabicum) nochmals gegen Traubenzucker als Typ verglichen. Die zum Vergleich hergestellte Skala ermöglicht, Unterschiede von 0,02—0,05 mg Traubenzucker oder äquimolekularer Mengen eines anderen Kohlenhydrats zu erkennen, bezw. quantitativ nachzuweisen. Zwecks Herst. dieser Skala fügt man zu 0,5, 1,0, 1,5 bis 8,0 ccm einer 0,01%ig. Traubenzuckerlsg., die auf 16 gleichweite Zylinder von 31 mm Durchmesser verteilt und mit W. auf 10 ccm Fl. ergänzt sind, 2 ccm einer p-Phenylhydrazinsulfosäurelsg. (enthaltend 0,04 g) und 2 ccm 33%ig. NaOH. Gegen diese Skala vergleicht man 2,5 ccm der zu untersuchenden Kohlenhydratlsg., die auf 10 ccm aufgefüllt und mit den Reagenzien versetzt wurden, nach vierstündigem Stehen unter häufigem Umschütteln. Die Kohlenhydrate bekannter Molekulargröße (Galaktose, Mannose, Maltose, Milchzucker, Rohrzucker und Raffinose) zeigen konstante Farbstärke mit Schwankungen bis zu 11%. Inosit gibt erst in zehnfacher Konzentration eine Rotfärbung; Mannit ist 2,5 mal stärker, Lävulose 40% stärker, als die Theorie erfordert.

2,5 ccm einer invertierten 0,01%ig. Polysaccharidlsg. sind bezüglich des Farbstoffbildungsvermögens theoretisch gleich 2,67—2,74 ccm einer 0,01%ig. Traubenzuckerlsg., je nachdem sich das Molekül aus 3—10 Hexosen zusammensetzt. (Mittelwert 2,725 entsprechend 109.) Die Intensität der Färbung nimmt mit dem Lävulosegehalt des Moleküls ab. Traubenzucker erweist sich als säurebeständig, Lävulose scheint durch S. zers. zu werden, da die Farbstärke zunimmt. *Achroo-* u. *Erythro-dextrin* sind von gleicher *Molekulargröße*; vielleicht ist das so zu deuten, daß Achroodextrin beim Abbau von Stärkecellulose, Erythroextrin beim Zerfall von Granulose entsteht.

Die *Veränderung der Kohlenhydrate durch Alkali* ist bei kurzer Einwirkungszeit von NaOH gering (mit Ausnahme von *Lävulose*), bei längerer Einw. findet eine Zerlegung statt, die sich dadurch kennzeichnet, daß die Farbindensität zunimmt. Der Vf. weist darauf hin, daß der Organismus des Diabetikers gegenüber diesen alkaliempfindlichen Kohlenhydraten (Lävulose, Mannit) größere Toleranz zeigt. Lävulosehaltige Polysaccharide sind im Gegensatz zur Lävulose selbst gegen Alkalien ziemlich widerstandsfähig. Bemerkenswert ist die Resistenz des *Glykogens* gegen Alkali. Bei den Hexosen stellt sich die Farbindensität ungefähr auf eine konstante Zahl der Skala ein. Die Veränderung der Hexosen durch Laugen läßt sich im Polarisationsapp. verfolgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 143—52. 18/3. [5/2.] Pathol. Inst. Univ. München.)

BRUCH.

Charles Muller, *Bestimmung der reduzierenden Zucker in Rohrzuckern, die zur Raffinerie oder zum Konsum bestimmt sind.* In Fällen, wo der zu bestimmende Invertzucker nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, fügt man vorteilhaft vor der Best. eine bekannte Menge (0,100 g) hinzu u. führt dann die Best. durch Entfärben von FEHLING'Scher Lsg. aus. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 640—41. März.)

PINNER.

Edmund Moreau, *Biologische Untersuchung von Honig*. (Vgl. S. 429 u. 590.) Zusammenstellung der neueren Literatur. Vf. konnte bei seinen Verss. mit französischen Honigsorten Peroxydasen nicht nachweisen, dagegen *Katalase*, *Amylase* und *Invertin*. Die Best. derselben geschieht wie folgt: 1. *Katalase*. Auflösen von 5,0 g Honig in 10 ccm ausgekochtem k. W. Eine andere Probe wird unter Aufkochen gel. Versetzen der Lsgg. in geeignetem App. mit 10 ccm H_2O_2 (12 Vol.-%), welches vorher neutralisiert wurde. Gelindes Schütteln. 24 Stdn. unter Hg-Verschluß stehen lassen und ablesen. Normaler Honig soll 0,3—0,7 ccm O liefern. Anwesenheit von größeren Mengen Albuminoiden gibt Zahlen von 4—6 ccm. Unter Kochen gel. Honig gibt niemals mehr wie 1 ccm O. — 2. *Amylase*. Auflösen von 10 g Honig in 10 ccm W. Die Hälfte der Lsg. wird filtriert, der andere Teil wird unfiltriert gebraucht. Zugeben von je 0,5—1 ccm 1%ig. Stärkelsg., 10 Min. bis 1 Stde. bei 45° stehen lassen, versetzen mit Jodlsg. Je höher der Katalasegehalt, desto höher auch die diastatische Kraft. — 3. *Invertin*. Ausfällen der Fermente mit A., stehen lassen mit einer Saccharoselsg. von bekanntem Gehalt 3—4 Tage bei 23—25° u. titrieren mit FEHLINGScher Lsg. In einer Tabelle sind die Ergebnisse der Analyse von 20 Honigsorten zusammengestellt.

Anleitung zur *quantitativen Best. von Invertin und Amylase*. Präparation der Fermente: Auflösen von 10 g Honig in 2—3 ccm W. durch gelindes Erwärmen, Eintropfen der Lsg. in 100 ccm absol. A., zentrifugieren u. dekantieren, verdünnen der klaren Fl. mit W., Aufkochen und nach dem Erkalten filtrieren. Eine andere Honigprobe wird ebenso behandelt, zum Schluß wird jedoch einige Minuten lang gekocht. Neutralisieren der Lsgg. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Indicator Helianthin) und Ansäuern mit 1,5 ccm 1%ig. Ameisensäure.

Best. des Invertins: Zugeben von 5 ccm 10%ig. Saccharoselsg. zu jeder Lsg., auffüllen auf 100 ccm mit W., aufkochen und erkalten lassen. Zugeben von 5 Tropfen Toluol, titrieren mit FEHLINGScher Lsg., gut verschließen u. vor Licht geschützt bei 28—30° 4 Tage stehen lassen. Nochmals mit FEHLINGScher Lsg. titrieren. Differenz = reduzierter Zucker. Das Resultat wird auf 100 g Honig umgerechnet.

Best. der Amylase: Man verfährt genau so wie bei der Invertinbest. unter Ersatz der Saccharoselsg. durch so viel Stärkelsg., wie 0,25 g Kartoffelstärke entspricht, und läßt nach dem ersten Titrieren 24 Stdn. bei 45—50° stehen. Vf. hat in 24 Honigsorten Invertin u. in 12 die Amylase bestimmt. Die erhaltenen Werte schwanken zwischen 1,05 u. 12,02%, resp. 0,60 u. 3,68% reduziertem Zucker.

Durch Erhitzen auf 75—80° wird das Invertin fast vollständig, durch Erhitzen auf 100° total zerstört, Amylase wird ebenfalls bei 100° zerstört. (Ann. des Falsifications 4. 65—66. Februar. 145—48. März. Laboratoire central de la Répression des Fraudes.)

GRIMME.

A. Funaro und L. Musante, *Schafmilch als Verfälschung von Kuhmilch*. Angaben über die Zus. von Kuhmilch und Schafmilch. Schafmilch enthält viel mehr Fett, kann also zur Verfälschung von Kuhmilch nach dem Verdünnen mit W. wohl benutzt werden. Zum Nachweis solcher Mischungen dient die Best. der D., welche bei normaler Milch 1,030 und darüber beträgt bei einem Fettgehalt von etwa 3%. Eine mit W. und Schafmilch verfälschte Kuhmilch hat bei einem Fettgehalt von etwa 3—3,5% eine D. von höchstens 1,028. Betreffs Einzelheiten und des reichhaltigen Tabellenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 14—22. [Dez. 1910.] Livorno. Städt. Unters.-Amt.)

GRIMME.

W. Henneberg, *Die „Schlagprobe“ an abgepreßten Hefen*. Vf. hat den Wert der „Schlagprobe“, bei der die Hefe, in ein Tuch gewickelt, mehrfach fest auf den

Tisch geschlagen und nach ihrem Verhalten dabei (Elastizität, Naßwerden etc.) beurteilt wird, eingehend geprüft. Die sehr zahlreichen, im Original durch Abbildungen erläuterten Verss. entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. Von den Ergebnissen ist folgendes zu erwähnen: Die bei der Schlagprobe naßwerdenden Hefen enthalten Zellen mit sehr weichem und sehr reizbarem Plasma, die sich vor allem bei sehr rascher Vermehrung der Hefe bilden. Da dieser Plasmazustand gewöhnlich nur vorübergehend ist, muß zu seiner Beobachtung die Hefenernte frühzeitig (2—6 Stdn.) stattfinden.

Die Schlagprobe dient zur Erkennung des physiologischen Zustandes des Zelleiweißes: die eingesäte normale Hefe besitzt zuerst festes Plasma (Festplasmazustand), das bei kleiner Hefeneinsaat nach einigen Stunden in Reizplasma übergeht. Dieses nimmt zuweilen den Weichplasmazustand an. Bei Luftmangel ergibt sich allmählich der Krankplasmazustand. Kälte, Säuremangel, Ggw. von Kreide oder Soda verhinderte das Auftreten von Krankplasmazellen. — Plasmaverletzungen der Hefezellen können zur Heilung kommen; das Vakuolwasser kann teilweise auch bei lebenden Zellen austreten. Nur mit Hilfe der Schlagprobe kann man das Vakuolwasser ohne Ggw. des Zelleiweißes auf Rk., Zus. etc. untersuchen.

Die zur Unters. der Kontraktions-(Reizplasma-)zellen herangezogene Chloroformprobe ergab, daß das Fett schon vor dem Absterben, d. h. dem Verschwinden der Vakuole zusammenfließen kann, daß die Zellen bei der Narkotisierung zunächst für Farbstoffe durchdringbar werden, ferner, daß die Zellen verschieden flüssiges Zelleiweiß besitzen. Die Zellen derselben Kulturhefe können sich durch den Grad der Fl. ihres Plasmas unterscheiden. — Vf. bespricht ferner die Bedeutung der Schlagprobe für die Praxis und kommt zu dem Schlusse, daß die Schlagprobe bei jeder Hefenunters. anzuwenden ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 86—87. 23/2. 119. 9/3. 131—32. 16/3. 146—47. 23/3. 159—60. 30/3. 175. 181. 6/4. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe. Techn.-wissensch. Lab.)

PINNER.

Charles Muller, *Das Saccharin in Ägypten*. Vf. macht statistische Angaben über die Verbreitung und Verwendung des Saccharins in Ägypten und bespricht seine Erkennung und Best. in *Bier und Limonaden*. Gegenüber einer Anzahl von Proben, die alle nicht eindeutig sind, erwies sich folgendes Verf. am vorteilhaftesten: man macht 250 ccm Limonade mit konz. Sodalsg. alkal. und dampft auf freier Flamme bis auf 100 ccm ein. Dann entfernt man durch Ausschütteln mit 10 ccm Bzl. oder Ä. den Hauptteil der Zusätze, säuert mit HCl an und schüttelt dreimal mit je 10 ccm Ä. aus. Die das Saccharin enthaltende äth. Lsg. verdampft man aus einem Wasserbade von höchstens 60°. Ein erst süßer, dann unangenehm bitterer Geschmack zeigt die Ggw. von Saccharin an. Ist Saccharin vorhanden, so erwärmt man mit etwas W. und 2 ccm 10% ig. H₂SO₄ auf 60° und fügt 1% ig. KMnO₄-Lsg. bis zu bleibender Rötung hinzu, entfernt den Überschuß durch Oxalsäure und schüttelt dreimal mit 5 ccm Ä. aus. Die äth. Lsg. wird verdampft, der Rückstand mit Bzl. gewaschen und zur Wägung gebracht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 28. 630—40. März.)

PINNER.

Giuseppe Venturoli und Guido Tartarini Gallerani, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Adrenalins*. Vf. gründen einen chemisch-toxikologischen *Nachweis des Adrenalins* auf die Eigenschaften des Oxydationsprod., des sog. *Oxyadrenalins*, welches sich aus einer neutralisierten Adrenalinlsg. bei Luftzutritt bildet. Das *Oxyadrenalin* gibt weder die Oxydationsrkk. des Adrenalins, noch die FeCl₃-Rk., die Jodoformrk., die Rk. von VITALI u. die Nitroprussidrk. Nur die Rk. von BROUARDEL u. BOUTMNY u. die Rk. von JUNGMANN — Blaugrün —, bzw. Blau-

färbung mit stark verd. FeCl_3 -haltiger $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg., bzw. mit ammoniakalischer Phosphormolybdänsäure gaben positive Resultate. Die Isolierung des Oxyadrenalins gründet sich auf seine Löslichkeit in Amylalkohol in ammoniakal. Lsg. Chlf., Ä., PAe. vermögen es weder aus saurem, noch aus alkal. Medium aufzunehmen. Zum Nachweis wird das zu untersuchende Organ mit Weinsäure angesäuert, mit 95% ig. A. extrahiert, das Extrakt zur Trockne gedampft, mit absol. A. ausgezogen, abermals eingedampft, der Rückstand mit Ä. von den Fetten befreit, mit W. aufgenommen, die Lsg. mit NH_3 alkal. gemacht u. mit Amylalkohol extrahiert. Mit dem Extraktückstand wird eine der obigen colorimetrischen Rkk. ausgeführt. Auf diese Weise gelang der Nachweis von 5 ccm 1% ig. Adrenalinlsg., die zu 100 g Fleisch gegeben worden waren, sowie die Isolierung von Oxyadrenalin aus dem Harn, den Nieren, der Leber und der Milz eines Kaninchens, das 0,015 g Adrenalin intraperitoneal injiziert erhalten hatte. (Giorn. Farm. Chim. 60. 97 bis 105. März. 1911. [Dez. 1910.] Bologna. Chem. Lab. dell. Istituto per le Arte e i Mestieri Aldini-Valeriani.) GUGGENHEIM.

A. Gansser, *Beitrag zur Gerbstoffextraktprüfung*. II. Die in der früheren Arbeit (Collegium 1909. 37; C. 1909. I. 693) ausgesprochene Vermutung, daß sich an gegerbter künstlicher Hautfaser (animalisierter Baumwolle) feststellen lassen würde, ob verschiedene Gerbstoffe, bzw. deren Extrakte einer mit Hautsubstanz durchtränkten Baumwollfaser eine für den betreffenden Gerbstoffextrakt typische Festigkeit erteilen, ist inzwischen durch Verss., die beschrieben werden, zur Gewißheit erhoben worden. Der Wert für die Festigkeit, die ein Extraktgemisch einer Faser erteilt, scheint proportional zu sein der durch die einzelnen Komponenten erteilten Reißfestigkeit. (Collegium 1911. 101—6. 18/3. 109—13. 25/3. [16/2.] Garesio. Lab. d. Firma LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER.) RÜHLE.

Lothar Gödel, *Über die Bestimmung des Auswaschverlustes in Sohl- und Vacheledern*. Es wurden bei der Analyse vegetabilischer Sohl- und Vacheleder bei Best. des organischen Auswaschverlustes in geraspeltem Leder zwar bedeutend höhere, aber übereinstimmendere Ergebnisse erzielt als unter Verwendung gemahlener Leders. (Collegium 1911. 113—14. 25/3. [11/3.] Elmshorn. Lab. d. Firma JOH. KNECHT u. Söhne, Lederwerke.) RÜHLE.

M. Tonegutti, *Der Nachweis von Steinkohlenteer im Holzteer*. Die von der italienischen Pharmakopöe postulierte saure Rk. des wss. Holzteerextraktes ist kein eindeutiges Kriterium für die Abwesenheit von Steinkohlenteerbeimengungen. So erhielt Vf. bei einem Holzteer mit erheblichem Steinkohlenteergehalt eine saure Rk., und umgekehrt gab ein Holzteer, der frei von Steinkohlenteer war, infolge eines geringen $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$ -Gehaltes eine alkal. Rk. Ein besseres Unterscheidungsmerkmal bietet die völlige Löslichkeit des Holztees in A., Chlf. oder Bzl., in welchen Lösungsmitteln der Steinkohlenteer nur partiell l. ist. Bei Anwesenheit des letzteren besitzen die verd. Lsgg. im durchfallenden Licht eine grünliche Fluorescenz. (Giorn. Farm. Chim. 60. 105—8. März. [Februar.] Spezia.) GUGGENHEIM.

Technische Chemie.

Churchill Hungerford, *Wasserfiltration für industrielle Zwecke*. Vf. bespricht an Hand verschiedener Beispiele (Seidenfärbereien, -druckereien, Wäschereien und andere) die verschiedenen Ansprüche, die an zu industriellen Zwecken zu verwendendes W. gestellt werden, und hebt hervor, daß ein gutes Trinkwasser noch

durchaus nicht für alle technischen Verwendungsarten geeignet ist, u. umgekehrt. Siel- und Abwässer bedürfen oft nur einer Klärung und einer Unterdrückung der Fäulnisvorgänge, um geeignet zu manchen technischen Zwecken zu werden. Um die erforderliche Reinigung eines solchen W. mit Erfolg vornehmen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Art der vorgekommenen Verunreinigungen erforderlich, daneben selbstverständlich chemische und bakteriologische Unters. des W. Zur Klärung hat sich am geeignetsten schwefelsaure Tonerde erwiesen, zur Unterdrückung von Fäulnisvorgängen in den ausgefällten Substanzen CuSO_4 (2 bis 3 Teile auf 1000000 Teile) oder, wo dies nicht angängig, Chlorkalk (2–3 Teile auf 1000000 Teile). Weiterhin wird die Einrichtung der verschiedenen Arten solcher Wasserkläranlagen und ihre Betriebsführung besprochen. (Journ. Franklin Inst. 171. 261–76. März. [18/1.*]) RÜHLE.

E. E. Basch, *Zusätze für die Wasserreinigung*. II. Entgegnung an Noll (S. 761). (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 493. 17/3. [17/2.]) RÜHLE.

F. M. Dupont, *Die Boraxindustrie*. Ausführliche Besprechung des natürlichen V. von borsäurehaltigen Mineralien. In den Vereinigten Staaten wird in ausgedehntem Maße Colemanit, $(\text{CaO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, auch Borspat genannt, Härte 3,5–4,5, verarbeitet, und zwar auf den Minen zu Death Valley und Lang bei Los Angeles in Californien. Colemanit gibt bei der Verarbeitung nahezu die gleiche Menge Borax. Pandermit mit durchschnittlich etwa 44% B_2O_3 kommt in Kleinasien in Gebieten nahe dem Rhyndamus, der in der Nähe des Hafens Panderma sich ins Marnarameer ergießt, in Stücken von der Größe einer Wallnuß bis zur Größe von 1 t vor und hat das Aussehen feinkörnigen Marmors. Boronatriocalcit, bekannt auch unter dem Namen Ulexit oder Tiza, findet sich in Peru und Chile, in den Provinzen Otacama, Ascotan, Maricunga u. Copiapo in Lagunen und Mulden; sein Gehalt an B_2O_3 schwankt zwischen 25 und 45%, normalerweise ist er der Formel $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 16\text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt. Geringere Bedeutung für die Boraxfabrikation hat der in Staßfurt gefundene Staßfurtit oder Boracit, ein Mg-Borat.

Je nach dem angewandten Rohmaterial ist die Fabrikation des Borax etwas verschieden. Colemanit wird zerkleinert, gesiebt und als feines Pulver mit Boraxmutterlauge, etwas W. und bestimmten Mengen Na-mono- u. -bicarbonat bei 100° umgesetzt. Pandermit läßt sich nicht unter gleichen Bedingungen aufschließen, er muß vielmehr in geschlossenen Gefäßen u. unter Überdruck mit den angegebenen Reagenzien erhitzt werden. In Frankreich geschieht die Umsetzung des Pandermits mit NaOH im Autoklaven, und danach wird dann zur Erzeugung von Borax die nötige Menge Borsäure hinzugegeben. Dort stellt man auch den meist von Juwelieren verwendeten oktaedrischen Borax, der nur 5 Mol. H_2O enthält, dar, indem man die konz. Lsgg. auf 56° abkühlt und sie dann abhebert. Boronatriocalcit wird nach entsprechender Zerkleinerung wie Colemanit verarbeitet; 100 Teile des Minerals mit 43% B_2O_3 erfordern 10 Tle. NaHCO_3 und 12 Tle. Na_2CO_3 und ergeben 117 Tle. Borax. — Zum Schlusse der Abhandlung erörtert Vf. noch die vielseitige Verwendung des Borax. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 500–3. Dez. [26/10.] 1910. Chicago, Ill. Sterling Borax Co. Chem. Lab.) HELLE.

S. Bosio, *Mikroskopische Studien über einen natürlichen italienischen Portlandzement*. Vf. studierte die Einw. eines Wassertropfens bei Ggw. von Luft auf Portlandzement (Firma Ing. RADICI, Previtale e. c. di Villa d'Almé) mkr. u. ultramikroskopisch. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 125–28. Ende Sept. 1910; Rendiconti della Soc. Chim. Ital. 1910. 35 ff.) GROSCHUFF.

Lucien Poirson, *Studien über die chemische Einwirkung des Meerwassers auf Portlandzement*. Um die Frage, wie der schädliche Einfluß des Meerwassers auf Zement verhütet werden könne, zu lösen, ist die Kenntnis der diesen Zers. zugrunde liegenden chemischen Rkk. zunächst erforderlich. Zu dem Zwecke hat Vf. verschiedene Salzsgg. auf pulverförmigen Zement einwirken lassen und die Zersetzungsprodd. bestimmt. Daran schließen sich Verss. über die Einw. verschiedener Seewassersalze auf die Bestandteile des Zements (Calciumferrit und Tricalciumaluminat). (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 1. 151—59. Oktober 1910.) RÜHLE.

Leopold Jesser, *Über Mineralbildungen während des Schmelzens*. Vf. diskutiert zunächst die von DITTLER und JESSER (S. 1329) bei der thermischen Analyse des Sinterprozesses von Portlandzement aufgefundene plötzliche Kristallbildung beim Erhitzen des Zements. Das Auftreten der exothermen Teilrk. bei 1400° u. die B. von Celit neben dem Alit ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich in diesem Temperaturintervall zwei Stabilitätsgebiete treffen; unter ca. 1400° ist Celit, oberhalb Alit stabil; Vf. schlägt vor, die Mineralbildung (*Krystallbildung*) während des Schmelzens von der während des Erstarrens durch die Bezeichnungen „präliquid“, bezw. „postliquid“ zu unterscheiden.

Vf. studierte die präliquide Mineralbildung weiter, indem er aus amorpher SiO₂, Kaolin, Kalkstein oder Dolomit unter Zusatz (zur Erleichterung des Sinterns) von Ätznatron, Natriumsilicat oder Mergel Ziegel formte, in einem Portlandzementversuchssofen bis zur Sinterung brannte und die entstandenen Prodd. mkr. untersuchen ließ. Auf diese Weise konnten verschiedene Mineralien, z. B. monokliner Pyroxen [aus einem Gemisch der Zus. (CaO, MgO)SiO₂], kalkhaltiger Forsterit (aus einem Gemisch CaO·MgO·SiO₂), Anorthit (aus einem Gemisch 2SiO₂·Al₂O₃·CaO) erhalten werden. Ferner erhielt Vf. aus reduziertem, amorphem Eisen durch Erhitzen mit 3% metallischem Na über der Bunsenflamme schon nach wenigen Minuten *krystallisiertes Eisen*. Es können also während des Schmelzens Veränderungen in der festen Phase stattfinden, die auf eine Instabilität der ursprünglichen festen Phase in Ggw. der Schmelze zurückzuführen sind. Die Bildungsbedingungen der präliquid entstehenden Mineralien müssen daher wesentlich andere als die der postliquid entstehenden, wenn auch gleichen Stoffe sein. Im Gegensatz zu der postliquiden Mineralbildung, welche (abgesehen von der Temp., der Viscosität etc.) eng mit der Zus. der ganzen fl. Phase zusammenhängt, ist die präliquide Mineralbildung in erster Linie von der Zus. und der Temp. der anfänglich gebildeten Schmelze abhängig. Ferner spielt die Geschwindigkeit des Erhitzens u. die Korngröße der verwendeten Materialien bei der präliquiden Mineralbildung eine Rolle. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 2. 1—6. Ende Januar. Wien.)

GROSCHUFF.

James C. Lawrence und Charles J. Boner, *Mangelhafte Pflasterziegel*. Vf. machten die Beobachtung, daß in einer Pflasterziegelfabrik neben guten Erzeugnissen eine ziemlich große Anzahl mangelhafter Ziegel zu verzeichnen war, die Verzerrungen und ein dunkelgraues, schlackenartiges Innere bei stark verminderter Festigkeit aufwiesen. Die Ursache dieser anormalen Beschaffenheit ist nach Vf. vermutlich der Umstand, daß das bei der Darst. der Ziegel verwendete Material reichliche Mengen der Oxyde des Mg, Ca, Fe, Na und K enthielt; diese verglasten, da rasch auf hohe Temp. erhitzt wurde, die Außenseite, bevor noch alles gebundene W. entweichen konnte. Der Dampf, der sich aus dem im Inneren zurückgebliebenen W. entwickelte, verzerrte die Ziegel u. verursachte gleichzeitig auch das schlackenartige Aussehen des Inneren. Daß das Innere unvollkommen gebrannt worden war, ging auch daraus hervor, daß der Gehalt an Schwefel (im ursprünglichen Material

als Pyrit vorhanden) in der Außenschicht völlig verbrannt war, während er im Inneren praktisch der gleiche geblieben war, wie im Ausgangsmaterial. Die dunkle Farbe des Inneren muß dem Gehalt an Eisenoxydulverbb. zugeschrieben werden, der, wie Analysen ergaben, im Inneren der Ziegel weit höher war als außen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 524—25. Dez. [1/10.] 1910. Columbia, Miss. Univ. of Missouri. Lab. of Chem. Engineering.) HELLE.

P. de Sornay, *Die Nichtbeeinflussung von Jod durch die organischen Nichtzuckerstoffe des Zuckerrohres in Gegenwart von schwefliger Säure.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 1078; C. 1910. II. 926.) Aus den Verss. des Vf. folgt, daß die organischen Nichtzuckerstoffe in Ggw. von SO_2 keine Wrkg. auf Jod auszuüben scheinen. Zucker und Glucose üben auf Jod keine Wrkg. aus. Die volumetrische Best. ist genügend genau, um über die in die Säfte eingetretene Menge S Auskunft zu geben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 624—30. März. Stat. agronom. Ile Maurice.) BLOCH.

Laurent, *Der gegenwärtige Zustand der Stärkeindustrie.* Vf. beschreibt die wirtschaftlichen und technischen Verhältnisse der Fabrikation von Kartoffelstärke in Frankreich. Er macht Vorschläge zur Hebung dieser Industrie, die in Frankreich lange nicht so entwickelt ist wie in Holland u. Deutschland. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 105—16. 26/3.) KEMPE.

Jas. Ed. Southcombe, *Umwandlungsprodukte, die aus dem Schmieröl der Maschinen entstehen.* Beim Arbeiten der Maschinen bilden sich stets Umwandlungsprodd. des angewandten Schmieröles. Der Dampf in den Zylindern wirkt hydrolytisch spaltend auf die Glyceride der Fette; die freiwerdenden SS. bilden dann Kondensationsprodd. Auch Mineralöl bildet Umwandlungsprodd. WORRAL und SOUTHCORBE (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 308; C. 1908. I. 2116) fanden Fe_2O_3 u. hochkondensierte KW-stoffe. Um die Verwandlungsprodd. der Mineralöle genauer zu studieren, hat Vf. Laboratoriumverss. angestellt. Je 100 cem Öl werden mit 10 g feinverteiltem Cu und Fe 56—112° Stdn. auf 90—150° erhitzt, durch eine Pumpe wird mit W. gesättigte Luft hindurchgesaugt. Um flüchtige SS. zu gewinnen, sind zwischen dem erhitzten Kolben und der Pumpe eine Waschflasche mit KOH und eine mit W. eingeschaltet. Durch Ausfällen mit Petroläther erhält man einen Nd., der zum Teil in Ä. l. ist und aus hochkondensierten KW-stoffen besteht, ein anderer O-haltiger Teil ist in CS_2 l. Je nach den Versuchsbedingungen werden 0,16—0,4% SS. erhalten, die ölig sind u. in W. schwer l. Ca-Salze liefern. Bei Gasmaschinen verursachen die Schwefel- und SO_2 -Dämpfe die B. S-haltiger Körper, während die B. von S. nicht nachgewiesen werden konnte. Zuweilen bildet sich auch FeS. Nach Verss. des Vf., bei denen S und SO_2 -Dämpfe auf Mineralöl einwirkten, wurden 0,15 und 0,5% S. aufgefunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 261—64. 15/3.) STEINHORST.

Wilh. Meyn, *Kokereien als Leuchtgasanstalten.* Vf. illustriert die geschichtliche, technische und wirtschaftliche Entw. der Leuchtgasabgabe von Kokereien mit tabellarischen Zusammenstellungen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 161—64. 25/3. 178—82. 1/4. Bremen.) ALEFELD.

Oscar Guttman, *Die Fortschritte der Explosivstoffe während 20 Jahren.* Zusammenstellung einer Folge von Vorträgen über obiges Thema. (Moniteur scient. [4] 24. II. 633—40. Okt. 1910. 724—33. Nov. 1910; [5] 1. 155—71. März 1911.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 233729 vom 27/4. 1910. [21/4. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zum Niederschlagen der in nitrosen Gasen auftretenden Nebel. Das Gemisch von Gas u. Nebel wird zwischen einer sprühenden u. einer nicht sprühenden Elektrode, event. auch zwischen einem Satz von solchen Elektroden hindurchgeleitet. Die Nebel treten beispielsweise auf, wenn nitrose Gase einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt haben oder mit Ammoniak in Berührung kommen; auch aus den Absorbieren, in denen nitrose Gase mit alkalischen Lsgg. behandelt werden, entweichen größere Mengen Nebel, die bei der Kondensation Salpetersäure liefern. Ferner treten bei starker Abkühlung nitroser Gase Nebel auf, aus denen sich Stickstoffdioxid abscheiden läßt.

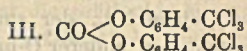
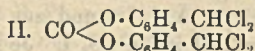
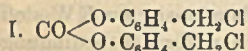
Kl. 12k. Nr. 233518 vom 2/4. 1910. [11/4. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 230825 vom 11/12. 1909; C. 1911. I. 601.)

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, Sättigungsgefäß für Gase, insbesondere zur Herstellung von schwefelsaurem Ammonium. Um die B. von Salzablagerungen am Gaszuführungsrohr zu verhindern, ist das Gaszuführungsrohr von oben in die auf den jeweiligen Druckwiderstand einstellbare Tauchglocke so weit hineingeführt, daß es nicht in die im Sättigungsgefäß befindliche Fl. eintaucht.

Kl. 12q. Nr. 233631 vom 27/1. 1909. [15/4. 1911].

F. Raschig, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylalkoholen, Oxybenzaldehyden und Oxybenzoesäuren, darin bestehend, daß man die Säureester der Homologen des Phenols mit Chlor oder anderen chlorierenden Mitteln bei erhöhter Temp., zweckmäßig bei 150—180°, behandelt u. auf die so erhaltenen, in der aliphatischen Seitenkette chlorierten Phenolester verseifende Mittel einwirken läßt. — Aus *o*-Kresolcarbonat erhält man bei 180° ω -Chlor-*o*-kresolkohlensäureester (I.), F. 79°. Zur Herstellung von *o*-Oxybenzylalkohol (*Saligenin*) wird der ω -Monochlor-*o*-kresolkohlensäureester mit W. und überschüssigem Calciumcarbonat bei 4—5 Atm. Druck gekocht. — Das *o*-Kresolcarbonat liefert mit mehr Chlor bei 180° ω -Dichlor-*o*-kresolkohlensäureester (II.), F. 73°, Kp_{30} 247°; er gibt bei erschöpfender



Verseifung *Salicylaldehyd*. — Das aus *p*-Kresolcarbonat dargestellte ω -Dichlor-*p*-kresolcarbonat krystallisiert aus A., schm. bei 108° und liefert bei der Verseifung *p*-Oxybenzaldehyd. — *m*-Kresolcarbonat gibt mit Chlor bei 150° ω -Trichlor-*m*-kresolcarbonat (III.), ein nicht unzers. dest. Öl, das bei der Verseifung *m*-Oxybenzoesäure liefert. — *o*-Kresolphosphat, $\text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$, aus *o*-Kresol u. Phosphoroxchlorid, ist ein Öl, Kp_{760} 410°; wird durch Chlor bei 160—180° in *o*-Oxybenzylidenchloridphosphorsäureester, F. 78°, übergeführt, der sich zu *Salicylaldehyd* verseifen läßt. — Der aus *o*-Kresol und Phosphortrichlorid dargestellte *o*-Kresolphosphorsäureester, $\text{P}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$, gibt mit Chlor zunächst ein krystallisiertes Additionsprod., *Tri-o*-kresolphosphitchlorid, $(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_3\text{PCl}_2$, das bei weiterem Chloreinleiten schm. u. bei 150—180° zu *o*-Oxybenzylidenchloridphosphitchlorid, $(\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_3\text{PCl}_2$, chloriert wird; dieses läßt sich zu *Salicylaldehyd* verseifen. — Das aus *o*-Kresolbenzolsulfosäureester, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und Chlor bei 150—180° entstehende Öl enthält den Benzolsulfosäureester des *o*-Oxybenzylidenchlorids, Nadeln (aus A.), F. 73°, und liefert bei erschöpfender Verseifung gute Ausbeuten an *Salicylaldehyd*.

— Aus *Benzoyl-m-kresol* und Chlor entsteht bei 180° *ω-Dichlor-m-kresolbenzoesäure-ester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, ein Öl, das auch im Vakuum nicht ohne Zers. dest. werden kann u. beim Erhitzen mit W. u. Calciumcarbonat auf 4–5 Atmosphären *m-Oxybenzaldehyd* und Benzoesäure liefert.

Kl. 17c. Nr. 233596 vom 5/2. 1910. [12/4. 1911].

Robert Schubardt, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Kälte durch Kältemischungen*. Es wird zur Verflüssigung der Salze das Krystallwasser eines oder mehrerer der zur Kälteerzeugung miteinander gemischten Salze benutzt. Die Kältemischung besteht z. B. aus *Ammoniumnitrat* und krystallwasserhaltigem *Natriumthiosulfat*.

Kl. 18b. Nr. 233733 vom 9/4. 1908. [22/4. 1911].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 9/4. 1907 ist anerkannt.)

S. Z. de Ferranti, Grindelford, Engl., *Verfahren zur Eisen- u. Stahlherstellung durch elektrische Erwärmung und Reinigung mittels Zentrifugalkraft durch elektrisch erzeugte Drehbewegung*. Während der ersten Verfahrensstufe wird ein im fl. Zustande gehaltenes Metallbad durch eingblasene Gasstrahlen gereinigt oder in seiner Zus. sonstige günstig beeinflusst; in der Schlußstufe des Verf. werden die Gasstrahlen abgestellt und elektrische Spulen dazu verwendet, nicht nur das Metall im fl. Zustande zu erhalten, sondern es auch in Umdrehung zu versetzen, um mit Hilfe der Zentrifugalkraft die Blasen und Fremdkörperchen zu entfernen, die infolge der Strahlenwrkg. der ersten Verfahrensstufe in das Metallbad hineingelangt waren.

Kl. 18c. Nr. 233722 vom 29/9. 1909. [18/4. 1911].

Langbein-Pfanhauser-Werke, Akt.-Ges., Leipzig-Sellerhausen, *Verfahren zur Herstellung von Blech, Band, Draht u. dgl. aus Elektrolyteisen unter Wahrung der wertvollen Eigenschaften desselben*. Es wurde gefunden, daß Elektrolyteisen durch mechanische Behandlung zwar verschlechtert wird, daß ihm aber durch Ausglühen alle seine guten Eigenschaften wiedergegeben werden, daß also durch die mechanische Behandlung keine dauernde Schädigung beim Elektrolyteisen hinterbleibt.

Kl. 21r. Nr. 233723 vom 8/7. 1908. [15/4. 1911].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Verbindungen eines schwer schmelzbaren Metalls mit einem wieder zu verflüchtigenden Hilfsmetall*, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmetall Eisen, Kupfer, Silber oder Gold mit einem Zusatz von Nickel verwendet wird, zu dem Zweck, die Menge des Hilfsmetalls vermindern zu können oder höhere Duktilität zu erzielen.

Kl. 21r. Nr. 233843 vom 2/7. 1909. [21/4. 1911].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen* aus gezogenen Drähten schwer schmelzbarer Metalle in Verb. mit einem wieder anzutreibenden Hilfsmetall, dadurch gekennzeichnet, daß dem Metall außer dem leichter flüchtigen Hilfsmetall noch eine geringe Menge eines anderen sehr schwer flüchtigen Metalles, z. B. Molybdän, zugesetzt wird.

Kl. 21r. Nr. 233739 vom 6/9. 1910. [18/4. 1911].

Allgemeines chemisches Laboratorium, Berlin, *Einrichtung zur Evakuierung von elektrischen Glühlampen*. Eine als DEWARSches Gefäß ausgebildete Überfangglocke über der zu evakuierenden Glühlampe hat den Zweck einer größtmöglichen Ausnutzung der von dem (unter Strom gesetzten) Faden ausgehenden Wärme für die Erhitzung der Glaswandung.

Kl. 21g. Nr. 233646 vom 19/11. 1909. [13/4. 1911].

Radiogen-Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zur wirksamen Bestrahlung der Wandungen von schwer zugänglichen Räumen mittels radioaktiver Substanzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man in die Räume aufblähbare Körper, deren Wänden radioaktive Substanzen einverleibt sind, einführt und innerhalb der Räume aufbläht.

Kl. 22b. Nr. 233779 vom 24/3. 1910. [21/4. 1911].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung saurer alkaliechter Wollfarbstoffe der Naphthacenchinonreihe*. Es wurde gefunden, daß die ammoniakal. Lsg. der *Oxynaphthacenchinonsulfosäure* auf Zugabe von S. ihre Farbe nicht mehr ändert, wenn sie erst einige Zeit auf eine erhöhte Temp. erhitzt worden war. Die entstandene Aminosulfosäure färbt Wolle in den roten, alkaliechten Tönen an. Das Verf. läßt sich auch auf andere Oxynaphthacenchinonsulfosäuren und deren Substitutionsprodd. übertragen, und es gelingt so, eine Reihe schöner, lebhafter Farbstoffe zu gewinnen.

Kl. 22e. Nr. 233741 vom 25/5. 1910. [18/4. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thiazolverbindungen des Thioindigors oder seiner Derivate*. Durch Einw. von Aldehyden und Schwefel oder Polysulfiden auf Nitro- oder Aminosubstitutionsprodd. der Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder äquivalenter Verbb. entstehen Thiazolderivate, die durch Ringschließung und Oxydation in Thiazolderivate des Thioindigos übergehen. Es hat sich gezeigt, daß die erhaltenen Prodd. echte Küpenfarbstoffe sind. Das aus *5-Nitro-1-phenylthioglykol-2-carbonsäure* und Benzaldehyd dargestellte Thiazolderivat der Phenylthioglykol-o-carbonsäure bildet gelbe Krystalle, F. etwa 250°.

Kl. 22g. Nr. 233648 vom 8/10. 1909. [13/4. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 215672 vom 15/8. 1908; C. 1909. II. 1782.)

Jean Paiseau, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Silbertinktur aus Fischschuppen*. Die Beseitigung des W. aus der glänzenden Substanz der Fischschuppen erfolgt durch W. anziehende Stoffe vor oder nach dem Vermischen der Fischschuppensubstanz mit dem elastischen Lack. Als W. anziehende Stoffe werden W. bindende Salze oder Oxyde, z. B. Chlorcalcium, ungelöschter Kalk etc. oder quellbare Kolloide, z. B. Gelatine, Agar-Agar, verwendet.

Kl. 26a. Nr. 233524 vom 24/3. 1910. [12/4. 1911].

Alexander Avery Johnston, Ealing, und **Frank William Clark**, Greenwich, Engl., *Verfahren und Retorte zur kontinuierlichen Herstellung von Leuchtgas*. Es werden Retorten verwendet, durch welche die Kohle kontinuierlich in vertikaler Richtung hindurchgeleitet wird, und welche in horizontaler Richtung länger sind als in vertikaler Höhe, die jedoch verhältnismäßig schmal sind, so daß eine breite, wenig hohe u. dünne Kohlenschicht der Dest. ausgesetzt ist. Das in dem oberen Teil erzeugte Gas entweicht zusammen mit dem in dem anderen Teil der Retorte erzeugten Gas wesentlich in vertikaler Richtung. Oben verläuft die Retorte in einen über die ganze Kohlenmasse in der Länge hinwegführenden Abzugskanal. Direkt über der Retorte kann sich ein Überhitzer befinden, welcher unabhängig von der Retortenheizung außen erhitzt wird. Da der Überhitzer direkt über dem schmalen u. über die ganze Retortenlänge sich hinziehenden Gasabzug angeordnet ist, fallen die sich in dem Überhitzer etwa abscheidenden festen oder teerigen Bestandteile in die Retorte zurück, Die zu destillierende Kohle wird kontinuierlich

oder fast kontinuierlich in den oberen Teil der Retorte, vorteilhaft durch den Überhitzer hindurch eingeführt, so daß die Heizung des Überhitzers eine Vorwärmung der zugeführten Kohlen bewirkt.

Kl. 30h. Nr. 233693 vom 22/10. 1910. [13/4. 1911].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von dauernd haltbaren und unzersetzlichen Serumpräparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Immuneren trocknet, darauf feinstens pulvert und in sterilen, reizlosen und resorbierbaren Ölen suspendiert. Das erhaltene injektionsfertige Trockenserum steht hinsichtlich der Heil- und Schutzwirkg. hinter fl. Serum nicht zurück.

Kl. 30i. Nr. 233651 vom 25/11. 1909. [13/4. 1911].

Karl August Lingner, Dresden, *Verfahren zur Entwicklung von Formaldehyd zusammen mit Wasserdämpfen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxydationsmittel, die mit *Formaldehyd* ohne äußere Wärmezufuhr überhaupt nicht reagieren, bei Ggw. von W. und Formaldehyd oder formaldehyderzeugenden Substanzen auf leicht oxydierbare Körper, besonders fein gepulverte Metalle oder Metallgemische einwirken läßt. Es werden z. B. Gemische von Aluminium- und Eisenpulver mit Kaliumpersulfat und Paraformaldehyd verwendet.

Kl. 31c. Nr. 233652 vom 17/2. 1910. [13/4. 1911].

Georg Buzek, Trzynietz, Österr.-Schlesien, *Ersatzmittel für Graphit als Streupulver und Schwärze für Gußzwecke aus Koks, Holzkohle und anderen feuerbeständigen, in Wasser unlöslichen Stoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch mit einer S., wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, behandelt wird.

Kl. 39b. Nr. 233803 vom 31/1. 1908. [20/4. 1911].

Leo H. Baekeland, Yonkers, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprod. der vereinten Wrkg. von Wärme und Druck so lange ausgesetzt wird, bis das sich ergebende Kondensationsprod. hart, unschmelzbar und unl. ist. Zur Herst. von Gebrauchsgegenständen können der Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprod. geeignete Füllmaterialien vor oder während der Rk. zugesetzt werden.

Kl. 42i. Nr. 233529 vom 15/1. 1910. [11/4. 1911].

Ferdinand Graafen und Otto Friese, St. Johann a. S., *Vorrichtung zur kontinuierlichen gasanalytischen Untersuchung von Flüssigkeiten*. Das Prinzip des App. besteht darin, daß in bestimmten Zeiträumen selbsttätig eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Fl. in einem abgeschlossenen Raum mit einem Reagens vermischt wird, welches mit dem zu bestimmenden Stoff unter Gasentw. reagiert, wobei das entstehende Gas volumetrisch gemessen und durch eine durch Uhrwerk betriebene rotierende Trommel mit Schreibstift fortlaufend registriert wird.

Bibliographie.

Bang, I., Chemie und Biochemie der Lipide. Wiesbaden 1911. gr. 8. XI und 187 SS. Mark 6,65.

- Carnot, A., *Traité d'analyse des Substances Minérales*. Volume III: Métaux, partie I. Paris 1910. gr. in-8. 903 pg. av. 28 figures. Mark 22,50.
Vol. I et II. 1898—1903. 992 et 821 pg. av. 438 fig. Mark 50. — Prix de souscription pour l'ouvrage complet (4 vols.). Mark 76.
- Chemische Technologie** in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von F. Fischer. (In 2 Abteilungen: Allgemeine u. spezielle chemische Technologie.) Abteil. 2. (Band 2.) Acetylen von J. H. Vogel. Leipzig 1911. gr. 8. VIII u. 294 SS. mit 137 Figuren. Leinenband. Mark 16,50.
- Collins, H. P., *Metallurgy of Lead*. 2. edition, enlarged. London 1911. 8. 558 SS. with illustrations. cloth. Mark 21,60.
- Danneel, H., *Elektrochemie*. 2. Auflage (2 Teile). Teil I: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Leipzig 1911. 12. 189 SS. mit 16 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.
- Küster, F. W., *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten u. s. w.* 11. Auflage. Leipzig 1911. 8. Leinenband. Mark 2,40.
- Le Blanc, M., *Lehrbuch der Elektrochemie*. 5., vermehrte Auflage. Leipzig 1911. 8. VIII u. 331 SS. mit 30 Figuren. Mark 6.
- Mahner, A., *Die modernen Nahrungsmittel unserer Kulturpflanzen*. Tetschen 1910. gr. 8. 57 SS. mit Figuren. Mark 2,10.
- Marchlewski, L., *Chemja organiczna*. Krakow 1910. 8. 508 pg. Mark 8,50.
- Schulze, F. A., *Die großen Physiker (GALILEI, NEWTON, HUYGENS, FARADAY, HELMHOLTZ) u. ihre Leistungen*. Leipzig 1911. 8. 112 SS. mit 5 Bildnissen. Mark 1.
- Stallo, J. B., *Begriffe und Theorien der modernen Physik*. Aus dem Englischen übersetzt von H. Kleinpeter. Mit Vorwort von E. MACH. 2. Auflage. Leipzig 1911. 8. XXIV u. 328 SS. mit 1 Bildnis. Mark 7.
- Swarts, F., *Grundriß der Anorganischen Chemie*. Deutsche Ausgabe von W. CROXHEIM. Berlin 1911. gr. 8. VIII und 578 SS. mit 82 Figuren. Mark 14.
- Tassily, E., *Caoutchouc et Gutta-percha*. Paris 1911. 8. XVIII et 397 pg.
- Treadwell, F. P., *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*. (2 Bände.) Bd. II: Quantitative Analyse. 5., vermehrte Auflage. Wien 1911. 8. IX u. 704 SS. mit 1 colorierten Tafel u. 125 Figuren.
Band: I: Qualitative Analyse. 6. Aufl. 1908. 471 SS. mit 3 colorierten Tafeln u. Fig. Mark 9.
- Ventre, J., *Les Levures dans la Vinification*. Multiplications, aliments, selection technique. Paris 1910. 8. 158 pg. av. 12 figures. Mark 2,50.
- Vigeneron, H., *Electrochimie et Electrometallurgie*. Paris 1911. 8. 288 pg. av. 82 figures. Mark 4.
- Weigmann, H., *Mykologie der Milch*. Darstellung der Gärungserscheinungen in der Milch und der Gärungstechnik des Molkereiwesens. Leipzig 1911. gr. 8. XVI und 267 SS. mit 94 Figuren. Mark 6,75.
- Wolf, M., und Fleischer, F., *Nova therapeutica*. Führer durch das Gebiet der neueren Arznei- und Nahrungsmittel zum Gebrauch für den praktischen Arzt. Berlin 1910. 8. 611 SS. geb. Mark 5.
- Wölbling, H., *Lehrbuch der Analytischen Chemie*. Berlin 1911. gr. 8. X und 439 SS. mit 83 Figuren. Mark 8.
- Zenneck, J., *Die Verwertung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens*. Leipzig 1911. gr. 8. 29 SS. mit 29 Figuren. Mark 1,60.