

Sulfiten auf Fichtenholz, hergestellt werden und eigentlich ursprünglich keinen Gerbstoff enthalten, aber in Verbindung mit Gerbstoff doch lederbildende Eigenschaften hätten. Dr. Paessler ist der gleichen Ansicht und teilt mit, daß er bei Gerbeversuchen mit derartigen Extrakten in Verbindung mit eigentlichen Gerbextrakten sehr gute Erfolge erzielt hat. Geheimrat Dr. von Buchka weist unter Bezugnahme auf die Wichtigkeit der Unterscheidung der Gerbstoffextrakte im zolltechnischen Interesse darauf hin, daß die deutsche Reichsregierung hierbei neben wissenschaftlichen vor allem doch volkswirtschaftliche Interessen zu berücksichtigen hat. Es wird hierauf folgender Antrag angenommen: „Obgleich die Versammlung den Wert der Dr. Paesslerschen Arbeit anerkennt, ist sie doch der Meinung, daß man heute noch nicht mit Sicherheit in allen Fällen die Bestandteile in Gerbstoffgemischen feststellen könne“.

Dr. Parker spricht über den Einfluß von Chloriden in Gerbebrühen auf

die Gerbung und Schwellung der Häute und betont, daß diese keinen nachteiligen Einfluß hätten, wenn zugleich genügend Säure vorhanden sei.

Kauschke macht Mitteilungen über neuere Erfahrungen in der Lederfärberei und Dr. Sichling gibt an der Hand vieler Muster einen kurzen Überblick über die Herstellung des künstlichen Leders. Dr. Nihoul berichtet über seine Methode zur Bestimmung von Ammoniak in Äschierbrühen und knüpft hieran noch einige Mitteilungen über chromiertes Hautpulver.

Im Anschluß an die Sitzungen wurden noch einige industrielle Unternehmen besichtigt, und zwar die Chrom-Chevreauxfabrik von J. Mayer & Sohn in Offenbach, die Gerbereimaschinenfabriken Moenus, A.-G., und The Turner Company, G. m. b. H., und schließlich die Schaumweinfabrik von Gebrüder Feist & Söhne.

## Referate.

### II. 12. Zuckerindustrie.

**A. Stiff.** Über die im Jahre 1905 beobachteten Schädiger und Krankheiten der Zuckerrübe und einiger anderer landwirtschaftlicher Kulturpflanzen. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 1906, 28—49. Wien.)

Die sehr interessante, an Einzelheiten reiche Übersicht, welche der Verf. gibt, ist im Rahmen eines Referates nicht wiederzugeben. Die Angaben beziehen sich auf Österreich, Ungarn und Böhmen. pr.

**S. Strakosch.** Über den Einfluß des Sonnen- und des diffusen Tageslichtes auf die Entwicklung von *Beta vulgaris* (Zuckerrübe). (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 1906, 1—11. Wien.)

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen des Verf. werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt:

1. Die Zuckerrübe kann in ausschließlich diffusum Tageslichte, genügende Stärke desselben vorausgesetzt, zur normalen Entwicklung gebracht werden.

2. Nichtsdestoweniger wird durch das direkte Sonnenlicht eine Förderung bewirkt, welche sich vor allem in einer Substanzvermehrung äußert, und zwar viel stärker bei der Wurzel als bei den Blättern.

3. Das Fehlen der direkten Besonnung hat eine namhafte Steigerung der Nichtzuckerstoffe im Rübensafte zur Folge, sowie eine Verringerung des prozentualen Zuckergehaltes. Letzterer wird jedoch nicht in demselben Maße beeinflußt, wie die Substanzmenge des Rübenkörpers.

4. Die interzelluläre Transpiration ist unter gleichen Verhältnissen bei den normalen Rübenblättern stärker als bei solchen, die in ausschließlich diffusum Lichte gezogen wurden, doch scheinen die letzteren eine stärkere epidermoidale Transpiration zu besitzen.

5. Die untersuchten Sonnenblätter zeigten gegenüber den Schattenblättern größere Stomata

sowie eine andere Verteilung derselben, und zwar eine namhaftere Anzahl von Stomata auf der Oberseite, eine geringere Anzahl auf der Unterseite der Blätter.

6. Die Ableitung der Assimilate geht bei den Schattenblättern langsamer vor sich.

7. Mit der Zunahme der Lichtintensität verringern sich die Monosaccharide im Verhältnis zu den Disacchariden in den Blättern.

8. Unter den Monosacchariden des Rübenblattes herrscht anscheinend die Dextrose vor.

9. Es ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß der Rohrzucker im Rübenblatt nicht als intermediäres Produkt, sondern als fertiger Reservestoff anzusehen ist und als solcher in den Rübenkörper wandert. pr.

**F. Strohmer und O. Fallada.** Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe (*Beta vulgaris* L.) (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 1906, 12—22. Wien.)

Die Zusammensetzung der sandfreien Trockensubstanz des Rübensamens im botanischen Sinne, nicht Rübensamenknäuels, ist nach den Verf. die folgende: Nukleine 3,16, Eiweiß 17,25, Amide 5,76, Glyceride 17,82, Phytosterin 0,96, Lecithin 0,46, Stärke 19,58, Pentosen 3,03, Rohfaser 1,90, Oxalsäure 0,39, Asche 4,99 (2,70 Phosphorsäure, 1,09 Kali, 0,23 Kalk), nicht näher bestimmte stickstofffreie Extraktivstoffe 24,70%. Zu beachten sind der starke Fettgehalt und die Abwesenheit von Rohrzucker und reduzierenden Zuckerarten. pr.

**F. Strohmer.** Untersuchungen über die Wanderung des Zuckers in der Rübe. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 1906, 25—28. Wien.)

Die Umwandlung des reduzierenden Zuckers erfolgt bereits im Rübenblatte selbst, und der Zucker wird schon als Rohrzucker oder Saccharose in die Wurzel transportiert und kommt hier zur Ablagerung. pr.

**F. Strohmayer.** Über Trockenschnitte von der Verarbeitung gefrorener Rüben. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 1906, 50—53. Wien.)

Die aus gefrorenen Rüben gewonnenen Trockenschnitte unterscheiden sich, abgesehen von etwas dunklerem Aussehen, in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Futterwerte nicht wesentlich von Trockenschnitten aus normalen Rüben. Allerdings müssen die Rüben direkt oder ganz kurze Zeit nach ihrem Auftauen in der Zuckerfabrik zur Verarbeitung gelangen. *pr.*

**W. Daude.** Vorrichtungen zur Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 319—357.)

Verf. gibt eine eingehende chronologische Zusammenstellung aller zur Saftgewinnung erfundener Methoden und Apparate unter Heranziehung der Patentliteratur. *pr.*

**J. Krutwig.** Die Ursache der Bildung der sogenannten Farbstoffe in den Säften der Zuckerindustrie. (Bll. Soc. chim. Belg. 8—9, 237 [1905].)

Stohmann war der Ansicht, daß sich die in den Flüssigkeiten der Zuckerindustrie anreichernden Farbstoffe durch Einwirkung der Luft auf die chromogenen Substanzen der Rübenzelle bilden. Es hat sich aber gezeigt, daß sie einer Reaktion zwischen den Alkalien und dem in den Säften enthaltenen Invertzucker ihre Entstehung verdanken. *Bucky.*

**C. A. Browne jun.** Die Gärung der Zuckerrohrprodukte. (Transact. Amer. Chem. Society. 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

Der erste Teil des Aufsatzes behandelt den Einfluß der verschiedenen Enzyme des Zuckerrohres auf die Zusammensetzung des Saftes. Die Wirkung von Invertase in in Hocken aufgestelltem Rohr, die durch Oxydasen hervorgerufenen Färbungserscheinungen und die physiologische Wichtigkeit der Oxydasen und Katalasen in bezug auf den Schutz gegen Mikroorganismen werden kurz erwähnt. Der zweite Teil beschreibt einige typische, durch Bakterien, Hefe- und Schimmelpilze verursachte Gärungen von Rohrsäften, Sirupen und Melassen. Besondere Berücksichtigung finden die durch diese Organismen erzeugten Verbindungen: Dextrose, Mannit, Zellulose, Chitin, Fett usw., auch wird der Einfluß gewisser Verbindungen, wie Glycerol und Acetylmethylcarbinol, auf die Physiologie gewisser Gärungen erwähnt. *D.*

**H. Claassen.** Die Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion und die Wiedergewinnung des in ihnen enthaltenen Zuckers und der sonstigen Trockensubstanz. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 260—278. März. Dormagen.)

Die hauptsächlichsten Schlußfolgerungen des Verf. lassen sich wie folgt zusammenfassen. Wenn man die Abwässer mit Nutzen in die Diffusionsbatterie zurückführen will, so muß man die sämtlichen Abwässer zurücknehmen. Wird nur ein Teil zurückgeführt, so erhöht sich in dem weglaufernden Teil der Gehalt an Zucker und Trockensubstanz derart, daß deren Mengen, auf Rüben berechnet, ebenso hoch werden als bei der üblichen Arbeitsweise. Bei geeigneten Einrichtungen für die Rückführung der Abwässer und Einhaltung der vorgeschriebenen Temperaturen können schädliche Veränderungen in den Säften und Abwässern nicht eintreten. *pr.*

**L.** Über die Feuchtigkeitsbestimmung des Sandzuckers. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 122—125 u. 164—169. 26./1. u. 2./2. Kiew.)

Die Frage der Feuchtigkeitsbestimmung im Rohzucker, deren Hauptzweck die Bestimmung des Rendements des Produktes bildet, ist noch nicht endgültig gelöst. Beim Trocknen des Zuckers handelt es sich nicht nur um Verdampfung von Feuchtigkeit, sondern auch um die Beachtung anderer komplizierter Nebenerscheinungen. Nach Beschreibung der bisher üblichen Methoden und Apparate erläutert der Verf. den von ihm konstruierten Apparat, der in der Hauptsache aus einem dreiteiligen Trockenkasten besteht, in den die an einem Ende geschlossene, mit dem zu trocknenden Produkte beschickte Glasröhre eingelegt wird. Das offene Ende der Röhre steht mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung, in der die Kondensation der abgehenden Feuchtigkeit und Zersetzungsprodukte erfolgt. Die Reaktion der abgehenden Dämpfe wird durch ein in diese Röhre gelegtes Stückchen Lackmuspapier kontrolliert. Die Vorlage ist mit einem Aspirator verbunden. Die Vorteile des Apparates bestehen in gleichmäßiger Erwärmung, leichter und vollständiger Luftverdünnung, kurzer Trockendauer und vor allem in der Möglichkeit, die Reaktion der entweichenden Gase zu untersuchen. Der Verf. hat umfangreiche Bestimmungen nach den verschiedenen Methoden ausgeführt und seine Ergebnisse in Tabellen übersichtlich zusammen gestellt. Die Resultate variieren sehr. Der Grund hierfür ist wohl in dem organischen Nichtzucker zu suchen. Eine absolut richtige Feuchtigkeitsbestimmung ist nur dann möglich, wenn die beim Trocknen entweichenden Gase neutral sind, und keine Änderung des Gewichtes und der Reaktion beim Erhöhen der Temperatur um einige Grade Celsius eintritt. Für die Praxis sind 95° und 56—60 mm Luftleere zu empfehlen. *pr.*

**Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepreßten Rübenschnitzeln.** (Nr. 167 331. Kl. 89c. Vom 4./11. 1904 ab. Dr. H. R. L a n g e n in Köln a. Rh. Zusatz zum Patente 164 396 vom 30./12. 1903; s. diese Z. 19, 256 [1906].)

**Patentanspruch:** Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 164 396, dadurch gekennzeichnet, daß die benutzten Zuckersäfte (Abläufe) neutralisiert oder schwach angesäuert werden, ehe sie mit den Preßrückständen vermaischt werden. —

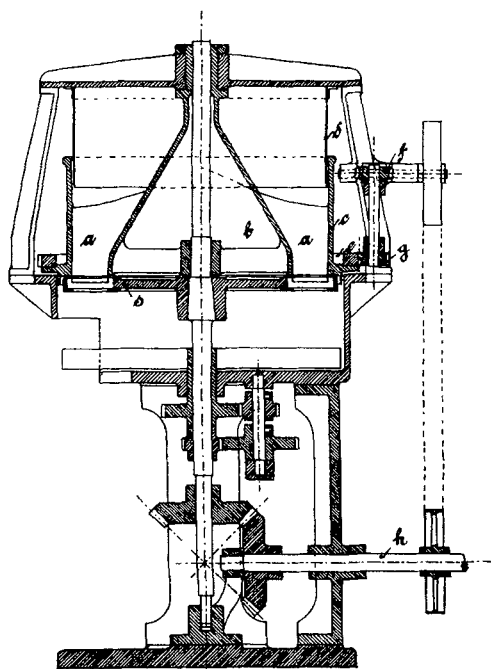
Die Neutralisierung oder Ansäuerung verhindert eine Lösung organischer Nichtzuckerstoffe durch das Alkali der Abläufe und damit eine Dunkelfärbung. Geeignet sind am besten Kohlensäure, schweflige Säure oder Phosphorsäure. *Karsten.*

**Rübenschnitzelmaschine mit Rübenaufhaltern und am Boden des Rübenbehälters umlaufender Messerscheibe.** (Nr. 169 175. Kl. 89b. Vom 19./3. 1905 ab. Firma Wilh. Köllm a n n in Langerfeld bei Barmen.)

**Patentansprüche:** 1. Eine Rübenschnitzelmaschine mit Rübenaufhaltern und am Boden des Rübenbehälters umlaufender Messerscheibe, dadurch gekennzeichnet, daß den Aufhaltern (a) eine mit der Messerscheibe gleichlaufende, aber langsamere Umdrehung erteilt wird.

2. Eine Rübenschnitzelmaschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rüben

behälter aus einem festen oberen Teile (d) und einem durch die Aufhalter mit dem Einsatze in Verbindung stehenden, mit der Messerscheibe in gleicher

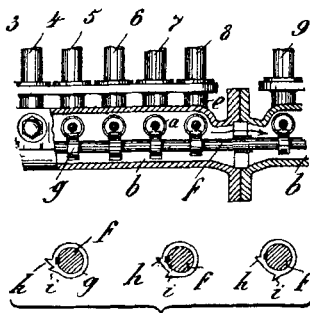


Richtung, jedoch langsamer als die Messerscheibe in Drehung versetzten unteren Teile (c) besteht. —

Bei den bisher üblichen Maschinen, bei denen den Rüben durch verschiedene Vorrichtungen eine gewisse Bewegung gegeben wurde, nimmt die vorliegende Vorrichtung sehr viel weniger Kraft in Anspruch. Dabei wird eine gleichmäßige Verteilung der Rüben ebenso erreicht, wie bei der früher angewendeten entgegengesetzten Drehung, ohne daß die Schneidwirkung eine wesentliche Abschwächung erleidet. *Karsten.*

**Gesteuerte Ventilbatterie zum Verteilen der Druckluft in Bassinmaisichen, insbesondere in Zuckermaisichen.** (Nr. 167 560. Kl. 89d. Vom 10./2. 1905 ab. C. W. Julius Blanke & Co., G. m. b. H., in Merseburg a. S.)

*Patentanspruch:* Gesteuerte Ventilbatterie zum Verteilen der Druckluft in Bassinmaisichen, insbesondere in Zuckermaisichen, in einer im voraus bestimmten



Reihen- und Zeitfolge und unter Verwendung einer drehbaren Daumenwelle, dadurch gekennzeichnet, daß in die Druckluftleitung eingeschaltete Ventile (a) durch die sich ständig drehende Daumenwelle (f), welche für jedes Ventil mit zwei Daumen (h i) versehen

ist, innerhalb einer Umdrehung durch die Daumen (i) nacheinander und zum Schluß der Umdrehung durch die Daumen (h) alle auf einmal oder umgekehrt angehoben werden. —

Die Vorrichtung dient dazu, die Druckluft gleichmäßig an verschiedenen Stellen des Maischbottichs, jedoch in bestimmter Reihenfolge nacheinander und in bestimmten Zeitabschnitten überall zu gleicher Zeit einführen zu können. Von ähnlichen Vorrichtungen unterscheidet sie sich dadurch, daß die Ventile nicht längere Zeit offen gehalten werden, wodurch die Druckluftspannung plötzlich sinkt, und die Einführung der Druckluft ihren Zweck verfehlen, andererseits der Inhalt des Maischbottichs herausgeschleudert werden würde.

*Karsten.*

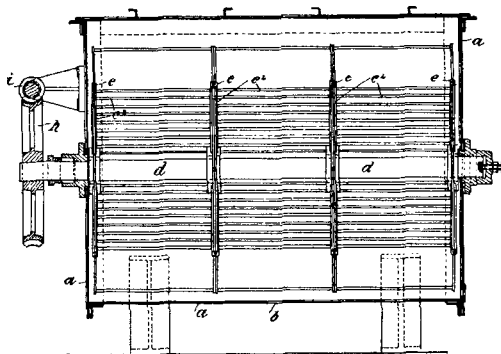
**Verfahren zur Reinigung von Zuckerrohrsaft mittels eines Gemenges von Kalk und Ziegemehl.** (Nr. 168 030. Kl. 89c. Vom 6./8. 1904 ab. Henriette Breyer geb. Mitterbacher in Kogel, Niederösterreich, und Dr. Alfred Ritter Jurnitschek von Wehrstedt auf Schloß Puchberg bei Wels, Oberösterreich.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Reinigung von Zuckersaft, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemenge von pulverisiertem Ätzkalk und Ziegemehl in den heißen Saft einführt und ihn sofort saturiert. —

Die Mischung von Kalk und Ziegemehl wird den auf 80° erwärmten Säften zugesetzt, und man wirbelt das pulverförmige Gemenge während der Saturation durch von unten eingblasene Kohlen säure auf. Das Gemenge besteht zweckmäßig aus 2 T. Kalk mit 1 T. aus gut ausgeglühten Ziegeln erhaltenen Ziegemehl. Die anzuwendende Menge des Gemisches ist etwa ebenso groß wie die bisherige Menge von Kalk. Die Ausscheidung der Verunreinigungen erfolgt in grobkörniger Form, wodurch die nachfolgende mechanische Trennung von dem gereinigten Saft sehr erleichtert wird. *Wiegand.*

**Vorrichtung zur Gewinnung gleichmäßig ausgebildeter Kristalle aus Lösungen, insbesondere aus Zuckerlösungen.** (Nr. 167 050. Kl. 89d. Vom 18./3. 1903 ab. Meinardus Wilhelmus Verwer in Sneek [Holl.])

*Patentansprüche:* 1. Vorrichtung zur Gewinnung gleichmäßig ausgebildeter Kristalle aus Lösungen, insbesondere aus Zuckerlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb des die Lösung enthaltenden Behälters eine drehbare Welle, an welcher in geeigneter Weise Kristallisationsfäden, -stäbe oder



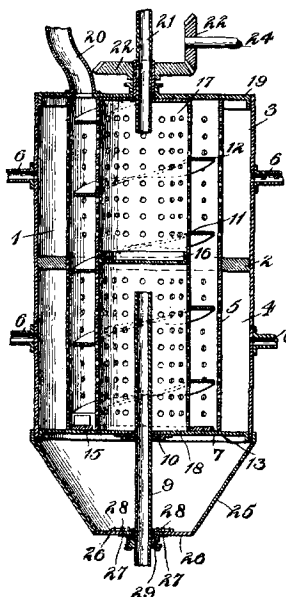
dgl. angeordnet sind, vorgesehen ist, zum Zwecke, die Höhenlage der angesetzten Kristalle in der Lösung ununterbrochen oder zeitweise beliebig verändern zu können.

2. Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch die horizontale, mit Armen (e) versehene drehbare Welle (d), an der leicht herausnehmbare, mit Fäden, Stäben oder dgl. versehene Einsätze ( $c^1 c^2 c^3$ ) angeordnet sind. —

Durch die Änderung der Höhenlage der Kristalle wird deren gleichmäßige Ausbildung und eine bessere Ausbeute gesichert. *Karsten.*

**Apparat zur Abscheidung von Zucker und Sirup aus Füllmasse.** (Nr. 169 727. Kl. 89d. Vom 31./5. 1905 ab. Otto Bernard Barth in Loveland [Colorado].)

**Patentansprüche:** 1. Apparat zur Abscheidung von Zucker und Sirup aus Füllmasse, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Schraubengängen versehener gelochter und durch eine Scheidewand in zwei



Räume (17 und 18) geteilter Zylinder (11) sich im Innern eines feststehenden, ebenfalls gelochten Zylinders (5) dreht und dabei die Füllmasse nach abwärts drückt, zu dem Zwecke, den in der Masse enthaltenen Sirup durch den Zylinder (5) hindurch in Kammern (3 und 4) und durch Rohre (6) nach aussen abzusaugen, während der in bekannter Weise noch durch Wasser gewaschene und gebläute Zucker dem Boden des Apparates entnommen wird.

2. Eine Ausführungsform des Apparates gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der rotierende, mit Schraubengängen versehene gelochte Zylinder mit einem zentralen Dampfrohr (21) zwecks Deckens der Füllmasse versehen ist.

3. Eine Ausführungsform des Apparates gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß unter dem äußeren Apparat ein Behälter (25) vorgesehen ist, in welchen der Zucker durch schrittweises Freilegen von in der Bodenplatte vorgesehenen Öffnungen (8) selbsttätig eingeführt wird. —

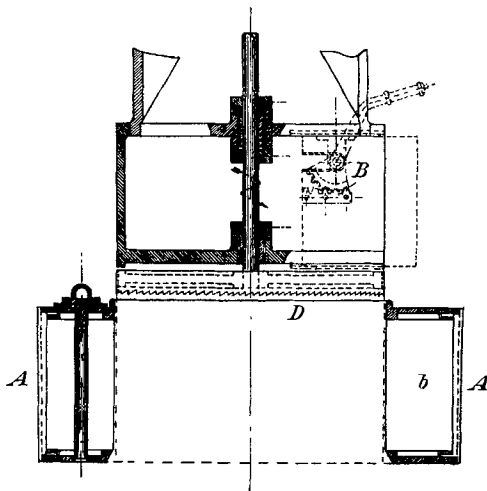
Die Vorrichtung soll die sonst üblichen Zentrifugen ersetzen, die bei deren Benutzung notwendige Arbeit vermindern und dadurch eine Verbilligung herbeiführen. Der Austritt des Zuckers erfolgt durch Öffnungen in der Bodenplatte 7, die durch entsprechende Öffnungen in der Platte 13 freigegeben werden können. Letztere wird durch den Ansatz 15 vom letzten Schraubengang des Zylinders mitgenommen. Das Rohr 9 dient zur Zuführung der Auswaschflüssigkeit. *Karsten.*

**Vorrichtung zur Herstellung von Zuckerplatten und dgl. in ringförmigen Schleudereinsätzen.** (Nr. 168 780. Kl. 89d. Vom 15./11. 1904 ab. A. Wernicke, Maschinenbau - A. - G. in Halle a. S.)

**Patentansprüche:** 1. Vorrichtung zur Herstellung von Zuckerplatten und dgl. in ringförmigen, ein geschlossenes Ganze bildenden Schleudereinsätzen, mittels welcher die zwecks vollkommen gleichmäßiger Ausfüllung der Zuckerformen überschüssig in sie eingefüllte Füllmasse, welche nach dem Fertigschleudern als Zucker über die inneren Ränder des Einsatzes hinwegreicht, durch Absägen oder dgl. entfernt wird, gekennzeichnet durch die Anordnung, einer um eine senkrechte Achse drehbaren Kreissäge (D), welche nach dem Fertigschleudern in den Schleudereinsatz eingeführt wird.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anordnung einer ringförmigen Schabevorrichtung, ohne rotierende Eigenbewegung an Stelle einer Kreissäge. —

Die Verwendung eines Überschusses von Füllmasse ist erforderlich, weil man sonst Platten mit



ungleichen, gezackten und porösen Innenkanten erhält. *Karsten.*

## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

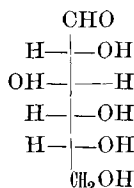
**K. Raczkowski.** Aus der Praxis der Hydrosulfitgewinnung. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 192 bis 194. 15./4. 1905. Iwanowo-Wossnessensk.)

Die Hydrosulfite haben infolge der neuesten Erfindungen für die Färbereitechnik wegen ihres außerordentlich starken Reduktionsvermögens eine gesteigerte Wichtigkeit erlangt (Ätzungen von  $\alpha$ -Naphthylaminbordeaux und Chrysoidinpuce). Verf. hat sich bei der vorliegenden Untersuchung hauptsächlich mit der quantitativen Bestimmung des Hydrosulfits beschäftigt, die für die Kontrolle der Darstellung des Produkts von Bedeutung ist. Wie aus den Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard (s. Ref. diese Z. 19, 433 f. [1906]) hervorgeht, reagiert die Verbindung  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  schon in neutraler Lösung, die Verbindung  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  dagegen erst in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  mit Jod unter Bildung von  $\text{NaHSO}_4 + \text{CH}_2\text{O}$ , so daß der Gehalt einer Lösung an  $\text{NaHSO}_2$  und  $\text{NaHSO}_3$  leicht in der Weise zu

ermitteln ist, daß man  $\text{CH}_2\text{O}$  zufügt und nun die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Verbindungen das eine Mal in neutraler Lösung mit Jod titriert (a), das andere Mal unter Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$  (b). a zeigt das  $\text{NaHSO}_2$ , die Differenz b—a des  $\text{NaHSO}_3$  an. Ist die Reduktion des  $\text{NaHSO}_3$  mit  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  richtig verlaufen, so ist das molekulare Verhältnis von  $\text{NaHSO}_3$  zu  $\text{NaHSO}_2$  1 : 1. Durch Umkristallisieren des Formaldehydhydrosulfits,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhielt Verf. das schon bekannte  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Schließlich hat Verf. sich mit der Darstellung haltbarer Hydrosulfite in Teig, frei von  $\text{CH}_2\text{O}$ , beschäftigt, wie solche bekanntlich durch Zusatz von Glycerin und Natronlauge zum ausgesalzenen Hydrosulfit entstehen. *Bucherer.*

**M. A. Rosanoff.** Über Fischers Klassifizierung von Stereoisomeren. (J. Am. Chem. Soc. 28, 114 bis 121 [Januar 1906].)

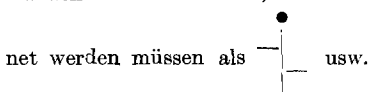
Verf. weist darauf hin, daß die von Fischer eingeführte Einteilung optisch aktiver Körper mit einem grundsätzlichen Fehler behaftet sei. Er schlägt selbst ein System von stereochemischer Klassifikation vor, das frei von innerem Widerspruch sein soll (wie das Fischersche), das sich hier kurz aber nicht wiedergeben läßt; es muß daher auf das Original verwiesen werden. Erwähnt sei nur die neue Bezeichnungsweise des Verf.; er stellt z. B. Glykose, deren Zusammensetzung (nach der V. Meyer'schen vereinfachten Schreibweise) ist:



dar durch das Zeichen



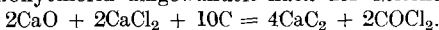
Danach würde Fruktose, Arabinose usw. bezeichnet werden müssen als



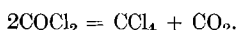
*Wth.*

**V. J. Michalske.** Erzeugung von Kohlenstoffchloriden. (U. S. Pat. Nr. 808 100. Vom 26./12. 1905.)

Calciumoxyd, Calciumchlorid und Kohle in Form von verbrochenem Koks werden miteinander gemischt und in einem elektrischen Ofen zu Kohlenstoffoxychlorid umgewandelt nach der Gleichung:



Das Oxychlorid wird durch Knochenkohle, Koks oder Bimstein geleitet und zersetzt sich dabei in Kohlenstofftetrachlorid und Kohlendioxyd nach der Gleichung:



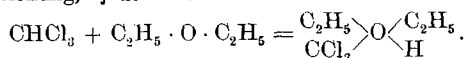
Die beiden Gase werden sodann durch einen Kondensator geleitet, in welchem sich das Tetrachlorid verflüssigt, während das Dioxyd durch einen Kompressor weggeführt und gleichfalls verflüssigt wird. Als Ausgangsmaterial lassen sich auch Natrium- oder Magnesiumchlorid verwenden. *D.*

**L. Rosenthaler.** Notiz über die beim Mischen von Chloroform und Äther eintretende Temperaturerhöhung. (Ar. d. Pharmacie 244, 24—25. 13./3. 15./1. 1906. Straßburg.)

Beim Vermischen von absolutem Chloroform mit absolutem Äther wird Wärme frei. Beispiele:

	Chloroform	Äther	Ursprüngliche Temperatur	Temp. nach dem Vermischen
I.	59,5 g	37,0 g	je 15,2°	30,2°
II.	15,0 g	18,5 g	je 15,1°	27,1°

Fügt man nach dem Sinken der Temperatur auf den ursprünglichen Stand zu Gemisch I nochmals 37,0 g Äther und zu Gemisch II weitere 15 g Chloroform der je entsprechenden Anfangstemperatur, so tritt bei I eine Erhöhung auf 18° und bei II eine solche auf 20,8° ein. Auch beim Vermischen von Bromoform mit Äther tritt eine kleine Temperaturerhöhung ein, die nach Verf. Ansicht hier, wie in allen oben zitierten Fällen, auf die Vereinigung des Äthers mit Chloroform usw. zu einer Verbindung mit vierwertigem Sauerstoff, etwa nach folgender Gleichung, jedenfalls zurückzuführen ist:



Genaue kalorimetrische Messungen zur Prüfung dieser Hypothese überläßt Verf. anderen.

*Fritzsche.*

**Ph. Schuberg.** Darstellung des Schwefelkohlenstoffes nach System J. L. C. Eckelt. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 10—14 [1906].)

Das Eckeltsche Verfahren ist bestrebt, die Wärmemenge möglichst vollständig auszunützen, gibt fast theoretische Ausbeute, ist dem vielleicht in Amerika billiger arbeitenden Verfahren nach Taylor überlegen.

Die Erhitzung der Schamottetortur zur Vergasung der Holzkohle und die des Schwefelvergases geschieht mit Generatorgasen; die abgehenden Generatorgase werden noch zum Trocknen der Holzkohle und zum Vorwärmen der benötigten Sekundärluft benutzt. Holzkohle und ganz besonders Schwefel werden periodisch und mechanisch eingetragen, um von der Bedienung durch Arbeiter unabhängig zu sein. Die Schwefeldämpfe treten unten in die Retorte ein, passieren die auf 800—900° erhitzte Holzkohle, wobei sich der Schwefelkohlenstoff bildet. Derselbe tritt oben aus der Retorte aus und wird in Oberflächenkondensation resp. durch Wasserzerstäubung niedergeschlagen. *W.*

**L. W. Winkler.** Die Darstellung reinen Äthylalkohols. (Berl. Berichte 38, 3612—3616. 11./11. [25./10.] 1905. Budapest.)

Käuflicher „absoluter Alkohol“ enthält fast immer Aldehyd und Wasser. Zur Entfernung des Aldehyds benutzt der Verf. Silberoxyd, das in der üblichen Weise aus Silbernitrat und überschüssiger Natronlauge dargestellt und nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Das Oxyd wird dann mit einem Teil des zu reinigenden Alkohols gut verrieben, die Mischung der Hauptmenge zugesetzt und 1—2 g Alkalihydroxyd auf 1 l Alkohol zugefügt. Unter öfterem Schütteln bleibt der Alkohol bei Zimmertemperatur stehen, bis eine abfiltrierte Probe keine Aldehydreaktion mehr gibt. (Prüfung: 10 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser bleiben mit 1—2 ccm

ammoniakalischer Silberlösung ohne Erwärmung im Dunkeln einige Stunden stehen. Aldehydfreier Alkohol bleibt farblos.) Die Menge des anzuwendenden Silberoxyds hängt vom Aldehydgehalt ab; einige Gramm auf 1 l genügen auch bei sehr unreinen Handelsprodukten. — Zur Entwässerung dient metallisches Calcium in Form von Raspelspänen, die sich in einer trockenen, mit Gummistopfen verschlossenen Flasche monatelang unverändert halten. Der wasserhaltige „absolute Alkohol“ wird mit den Calciumspänen (20 g auf 1 l) in einem Destillierkolben auf dem Wasserbad so weit erhitzt, daß das Calcium lebhaft reagiert, aber noch kein Alkohol destilliert. Nachdem die Wasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, wird destilliert, es resultiert ein Produkt von 99,9%. Durch nochmaliges vorsichtiges Erwärmen mit einigen Gramm Calcium und nachfolgender Destillation erhält man wirklich absoluten Alkohol. „Sollten die ersten Anteile des Destillates einen fremden Nebengeruch haben, so werden diese gesondert aufgefangen.“ Das Destillat wird durch ein Chlorcalciumrohr gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt. Es ist übrigens, wie der Verf. fand, weniger hygroskopisch, als man gewöhnlich annimmt. An dem reinen Produkt wurde das spez. Gew. bestimmt. Es entsprach zwischen 0–30° (bezogen auf Wasser von 4° und den leeren Raum) der Formel 0,80629—0,000838 t—0,0000004 t<sup>2</sup>. Der Siedepunkt liegt für 760 mm bei 78,37°, einer Druckänderung von 1 mm entspricht eine Siedepunktänderung von 0,034°. *Sieverts.*

**O. C. Billeter.** 1. Über die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride. IV. Methylsulfonylisocyanat, CH<sub>3</sub>.SO<sub>2</sub>.N CO. 2. V. Entstehung von Anhydriden der Sulfonsäuren durch Einwirkung von Sulfochloriden auf cyansaures Silber. (Berl. Berichte 38, 2013–20. 17./6. [3./5.] 1905. Neuburg, Schweiz.)

Zu 1. Verf. erhielt durch eine fraktionierte Einwirkung von Silbercyanat auf Methylsulfochlorid das schön kristallisierte und bei 31° schmelzende Methylsulfonylisocyanat, das außerordentlich reaktionsfähig ist und z. B. auf Wasser sehr heftig unter Bildung von Methylsulfamid einwirkt.

Zu 2. Bei der unter 1. beschriebenen Reaktion entsteht neben den Sulfonylisocyanaten auch das Anhydrid der entsprechenden Sulfonsäuren. Derartige Anhydride finden sich zwar schon in der Literatur verzeichnet, jedoch weist Verf. nach, daß die betreffenden Angaben unrichtig sind, da das Anhydrid gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist und daher leicht in die freie Sulfonsäure übergeht; letztere haben die bisherigen Darsteller des vermeintlichen Anhydrids in Händen gehabt und beschrieben. Benzolsulfonsäureanhydrid z. B. schmilzt bei 92°, statt, wie A b r a h a m angibt, bei 52°. Das reine Methylsulfonsäureanhydrid erhielt Verf. am besten nach der älteren Methode (Sulfochlorid + sulfonsaures Silber). *Bucherer.*

**J. D. Riedel.** Über einige Xanthinderivate. (Riedels Berichte 50. Aufl., 31–32 [1906]. Berlin.)  
Verff. stellten folgende Verbindungen dar:

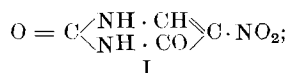
Bezeichnung	Kristallform	F.	Löslichkeit in Wasser	
			bei 15°	bei 100°
Äthyltheobromin . . . . .	Nadeln	166—167°	1:35	1:3
n-Propyl- . . . . .	Prismen	137,5—138°	1:36,5	1:3
iso-Propyl- . . . . .	Nadeln	153—153,5	1:40	1:5
n-Butyltheobromin . . . . .	"	120—121	1:60	1:35
iso-Butyl- . . . . .	"	116—117°	1:22	1:20
iso-Amyl- . . . . .	"	111°	1:220	1:120
Äthyltheophyllin . . . . .	"	154,5	1:16	1:3
8-Methyl 1,3,7-triäthylxanthin . . . . .	glänz. Prismen	132—133°	1:175	1:25
Ein alkalilösliches äthyliertes 8-Methylxanthin . . . . .	glasglänz. Prismen	235—235,5	1:230	1:100

Darstellungsweise und Erläuterungen sind im Text ersichtlich. *Fritzsche.*

**Oskar Isay.** Eine Synthese des Purins. (Berl. Berichte 39, 251—265. 27./1. [1906]. Berlin.)

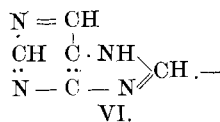
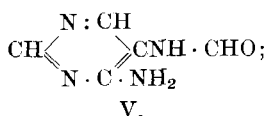
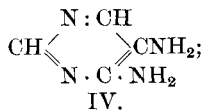
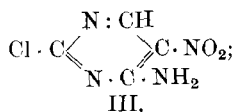
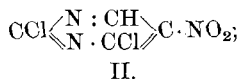
Verfs. Arbeit zeigt einen neuen Weg zum Purin und zu purinähnlichen Stoffen. Verf. geht vom 5-Nitrouracil (I.), das nach Angaben von Behrend und Lehmann<sup>1</sup> dargestellt wurde, aus und gelangt durch Chlorierung desselben mit POCl<sub>3</sub> unter Druck zu 2,4-Dichlor-5-nitropyrimidin (II.), F. 29,3°, Kp<sub>58</sub> = 153—155°, in glänzenden, schuppenförmigen Blättchen. Durch Einwirkung von kaltem alkoholischen Ammoniak auf die letzterwähnte Substanz in ätherischer Lösung entsteht 4-Amino-2-chlor-5-nitropyrimidin (III.), aus H<sub>2</sub>O kristallisiert, in seidenglänzenden, weißen, vierkantigen Säulen, die sich bei 205° dunkel färben und bei 217° zersetzen. Durch Reduktion des unter III. beschriebenen Stoffes mittels rauchender, entfärbter HJ

unter späterer Zugabe von PH<sub>4</sub>J erhielt Verf. das 4, 5-Diaminopyrimidin (IV.), in Form sechsseitiger, schraffierter Säulen vom F. = 205,5°, Kp. = 229°, und durch Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure, das Formyldiamidopyrimidin, (V.), F. = 198°. Führt man diese Reaktion bei höherer Temperatur, bei 210°, unter Zuleiten von CO<sub>2</sub> aus, so resultiert eine dunkelbraune Schmelze, die der Sublimation unterworfen, reinweiße, sternförmig angeordnete, spröde Nadeln abgibt, die nach dem Reinigen in Toluol als Purin (VI.), von der Formel C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, dem F. = 212° erkannt wurden, dessen Nitrat übereinstimmend mit E. F i s c h e r<sup>2</sup>) — bei 204°, dessen Pikrat bei 208° schmelzen. Die zu I—VI gehörigen Strukturformeln sind folgende:

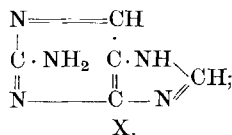
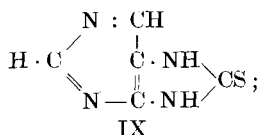
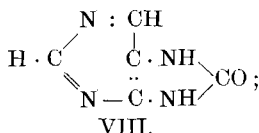
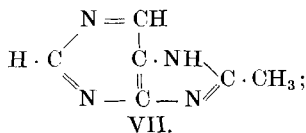


<sup>1</sup>) Ann. Liebigs 251, 238 [1889].

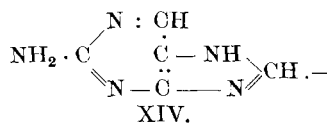
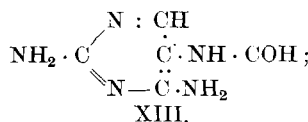
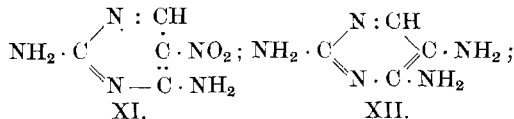
<sup>2</sup>) Berl. Berichte 31, 2550 [1898].



Die Verbindung IV, das 4,5-Diaminopyrimidin, unterwarf Verf. weiteren Umsetzungen; durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid bis 210° im CO<sub>2</sub>-Strome, gelangte er zu 8-Methylpurin (VII.), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, vom F. 265—266°. Die Verbindung sub IV, mit Carbamid auf 165° erhitzt, lieferte das 8-Oxypurin (VIII.), F. unkor. 312°. Sulfocarbamid bewirkte die Bildung von 8-Mercaptopurin (IX.), in Form von langen, lanzettförmigen Nadeln, die bei 268° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Mit Benzil bildet sich Azin in Form hellgelber, schmaler Tafeln, Formel C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, F. 170,5° unter vorhergehender Grünfärbung. Azin wird beim Zerreiben stark elektrisch. Die Strukturformeln zu den Verbindungen VII—X sind folgende:

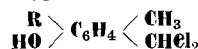


Schließlich studierte Verf. noch die Einwirkung von „heißem Ammoniak“ auf das sub II. bereits erwähnte 2,4-Dichlor-5-nitropyrimidin und erhielt 2,4-Diamino-5-nitropyrimidin (XI.), C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, F. oberhalb 260°; durch Reduktion des letzteren mit Zinnchlorür in rauchender Salzsäure entstand das 2,4,5-Triaminopyrimidin (XII.), das bei 176° sintert und bei 179° schmilzt; Formel C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Durch Kochen der letzterwähnten Substanz mit kristallisierbarer Ameisensäure entsteht XIII., das Formyltriaminopyrimidin, Formel C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O, F. 224°. Zur Wasserabspaltung und Ringschließung wird die unter XIII. erwähnte Formylverbindung auf 300° erhitzt. Verf. erhielt auf diese Weise das 2-Aminopurin oder Isoadenin (XIV.), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, das in seinen Reaktionen mit denen eines von Julius Tafel und Ach<sup>3)</sup> beschriebenen Isoadenins gleicher Konstitution übereinstimmte. Die Strukturformeln zu XI—XIV. lauten:



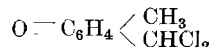
Fritzsche.

1. K. Auwers, und G. Keil. Über cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen. 2. K. Auwers. Über die Umwandlung hydroaromatischer Alkohole vom Typus

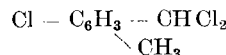


in Benzolderivate. (Berl. Berichte 38, 1693 bis 1711. 6./5. [4./4.] 1905. Greifswald.)

Zu 1: Verff. haben das Keton

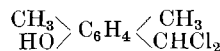


mit PCl<sub>5</sub> behandelt und das entstandene Tetrachlorid mit Na reduziert in der Erwartung, dadurch den Kohlenwasserstoff H<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das 1,1-Dimethylcyklohexadien (2,5), zu erhalten. Statt dessen aber fanden sie o-Xylol, das durch Überführung in o-Toluylsäure als solches identifiziert wurde. Das ursprüngliche Tetrachlorid konnte nicht isoliert werden, da es offenbar schon unter der Einwirkung von PCl<sub>5</sub> unter Abspaltung von HCl in das Benzolderivat

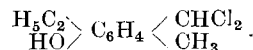


übergeht. Daß dieses sich tatsächlich bildet, ergibt sich aus der Entstehung des p-Chlor-o-toluylaldehyds (beim Erhitzen des Trichlorids auf 160—180° mit viel Wasser) und der p-Chlor-o-toluylsäure, die sich mit der von Claus und seinen Mitarbeitern beschriebenen als identisch erwies.

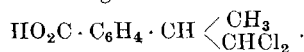
Zu 2: Verf. hat zusammen mit Keil aus dem Alkohol



das Chlorid CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CHCl<sub>2</sub> dargestellt. Für die Erklärung dieses Vorganges kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Eine Entscheidung ließ sich mit Sicherheit herbeiführen durch das Studium der Verhältnisse bei dem homologen Alkohol



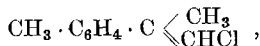
Dieser lieferte nach der Abspaltung von H<sub>2</sub>O bei der Reduktion mit Na: Cymol und bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig die Dichlorcuminsäure,



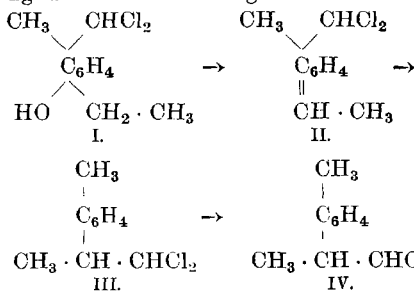
Außerdem entsteht beim Ersatz der beiden Chlor aus dem Dichlorid C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>(II) ein Aldehyd C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O, der vom Cuminaldehyd verschieden ist, also die Formel IV besitzt. Bei der Einwirkung

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 34, 1177 [1901.]

von alkoholischem Kali bildet sich das p,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -chlorstyrol



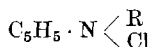
das bei der Oxydation in p-Methylacetophenon übergeht. Daraus ergibt sich, wie aus einer eingehenderen Betrachtung (s. das Original) hervorgeht, für die Erklärung der Atomwanderungen das Schema:



Bucherer.

**W. Dieckmann. Notiz über  $\alpha$ -Chlorglutaconaldehyd. [2-Chlorpentadien (1,3) -ol (1) -al (5).]** (Berl. Berichte 38, 1650—1654. 6./5. [6./4.] 1905. München.)

T. h. Z i n c k e einerseits und W. K ö n i g andererseits haben gezeigt, daß Pyridin durch nacheinander folgende Behandlung mit Dinitrochlorbenzol und Anilin bzw. durch Behandlung mit Bromcyan in Gegenwart von Anilin aufgespalten und in Farbstoffe von der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$  übergeführt wird, die bei der Einwirkung von HCl in der Hitze in Pyridiniumchloride der Formel



und das Amin  $\text{R} \cdot \text{NH}_2$  zerfallen. Verf. zeigt, daß das Dianilid des von Hantzsch entdeckten, aber als 3-Chlor-1, 2-diketopentamethylen angesprochenen Spaltungsproduktes des Phenols, seiner (W. D.) früheren Auffassung gemäß, das Chlorderivat des von Zincke und von König gefundenen Farbstoffs, also ein Derivat des  $\alpha$ -Chlorglutaconaldehyds ist. Das eben genannte Dianilid geht nämlich durch Kochen mit HCl gleichfalls in das  $\beta$ -Chlorpyridiniumchlorid über, und andererseits kann es auch nach der Königschen Methode aus  $\beta$ -Chlorpyridin und Anilin erhalten werden, obwohl es noch nicht in analysenreiner Form zu gewinnen war.

Bucherer.

**C. Schwalbe. Über das Dimrothsche Thiophendi-quicksilberdioxyacetat.** (Berl. Berichte 38, 2208—2211. 17./6. [5./6.] 1905. Darmstadt.)

Verf. hat bei der Anwendung der Dimrothschen Methode zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Thiophens, wobei sich nach Dimroth eine Verbindung der Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{HgO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{Hg} \cdot \text{OH})$  bilden soll, gefunden, daß die thiophenhaltigen Niederschläge, die übrigens beim Trocknen kein konstantes Gewicht annehmen, viel weniger S enthalten (durchschnittlich 2,83%) als sich aus der Formel berechnet (5,73%). Andererseits ergaben Versuche mit Mischungen aus reinem thiophenfreien Benzol und reinem Thiophen, daß die mit Hg-Acetat ausfallenden Niederschläge einen zu hohen Thiophengehalt anzeigen, wenn man die Dimrothsche Formel zugrunde legt. Verf. ge-

langt daher zu dem Ergebnis, daß die Thiophen-Hg-Verbindung eine andere Zusammensetzung besitzt als Dimroth ihr zuschreibt, und daß eine völlig zuverlässige Bestimmungsmethode für Thiophen zurzeit noch fehlt.

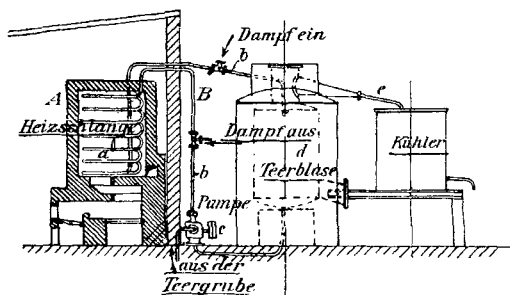
Bucherer.

**O. Diels und E. Abderhalden. Zur Kenntnis des Cholesterins.** III. Mitteilung. (Berl. Berichte 39, 884—890. 10./3. [28./2.] 1906. Berlin.)

Cholesterin wird bei der Behandlung mit Natrium und siedendem Amylalkohol an der Doppelbindung hydriert und in einen gesättigten Alkohol  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$ , Cholestanol, verwandelt. Ebenfalls ein Cholestanol  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$  liefert bei gleicher Behandlung das Cholestenon. Die Verf. nennen das erste  $\alpha$ -, das zweite  $\beta$ -Cholestanol. Durch Oxydation entstehen die entsprechenden Ketone,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cholestanon. Ob hier raumisomere Substanzen vorliegen, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

pr.

**Feuer- und überschäumsicherer Destillationsapparat für Teer und andere entzündliche Stoffe.** Nr. 166 723. Kl. 12r. Vom 27./1.1904 ab. De Clercq's Patent-Gesellschaft zur Fabrikation von Teer- und Dachpappen-Maschinen m. b. H. in Berlin. Patentanspruch: Feuer- und überschäumsicherer Destillierapparat für Teer und andere entzündliche



Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß ein Heizschlangensystem, ein geschlossener Behälter und eine Pumpe so durch Leitungen verbunden sind, daß nicht das ganze zu destillierende Flüssigkeitsquantum, sondern nur die Füllung der Heizschlange mit der Feuerstelle in direkte Berührung kommen kann, und die zu destillierende Flüssigkeit durch die Pumpe in eine zirkulierende Bewegung gebracht wird, welche bei Erhitzung des Heizsystems eine Destillation des Teeres zur Folge hat. —

Die Vorrichtung gestattet die Erhitzung des Teeres auf hohe Temperaturen, ohne daß die Masse des zu destillierenden Teeres mit der Feuerstelle in Berührung kommen kann, wodurch Entzündungen ausgeschlossen sind. Bei älteren Vorrichtungen, bei denen indirekte Erhitzung verwendet wurde, war die Erreichung so hoher Temperaturen nicht möglich.

Karsten.

**Verfahren zur Vorbereitung von schweren Teerölen für Imprägnier-, Konservier- und Desinfektionszwecke.** (Nr. 168 611. Kl. 22j. Vom 21./1. 1905 ab. Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Zusatz zum Patente 121 901 vom 24./5. 1899<sup>1)</sup>.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patent 121 901 und des Zusatzpatentes 129 167,

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 129 167.



darin bestehend, daß man die schweren Teeröle mit neutralen oder sauren Metallsalzen der Essigsäurereihe von der Propionsäure bis zur Caprinsäure aufwärts oder der analogen Glieder der Akrylsäurereihe oder mit den Lösungen dieser Salze mischt. —

Die vorliegende verwendeten Salze der Homologen der Essigsäure sind in Teerölen leichter und in größeren Mengen löslich, als die Acetate. Hierdurch wird die antiseptische Wirkung der damit behandelten Teeröle erheblich gesteigert, und infolge der schwereren Auswaschbarkeit der Salze zeitlich verlängert.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung.** (Nr. 168 291. Kl. 12o. Vom 28./10. 1904 ab. Dr. Johann Walter in Genf.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit oder ohne Kontaksubstanz zu erhaltende Gemisch von Ausgangsmaterial und Luft oder Sauerstoff mit Wasserdampf verdünnt. —

Die an sich bekannte teilweise Verbrennung wird durch die Beimischung des Wasserdampfes technisch ausführbar gemacht. Durch den Wasserdampf werden Explosionen verhindert, überschüssige Verbrennungswärme aufgenommen und die Kondensation erleichtert. Das Verfahren gestattet beispielsweise die Herstellung von Formaldehyd aus Methylalkohol, Methan, Äthylen, von Gemischen verschiedener Säuren und Aldehyde aus Petroleumdestillat, aus dem dabei niedriger siedenden Destillat als Rückstand ausgeschieden werden, von Anthrachinon aus Anthracen und dgl. Über die praktische Ausführung sind in der Patentschrift noch nähere Angaben gemacht.

Karsten.

**Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung.** (Nr. 168 273. Kl. 12o. Vom 30./4. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Gegenwart von Titanverbindungen ausführt. —

Die technische Verwendung von Titanverbindungen als Oxydationsmittel, war bisher wegen ihres hohen Preises ausgeschlossen. Im vorliegenden Verfahren wirkt die Titanverbindung aber nur als Wasserstoffüberträger, so daß nur sehr geringe Mengen erforderlich sind. Die Reduktion kann ohne Anwendung eines Diaphragmas ausgeführt werden. Dabei wird an der Kathode das Titansalz reduziert, während an der Anode Sauerstoff entweicht. Wenn keine organische Substanz gegenwärtig ist, so stellt sich dabei allmählich ein Gleichgewichtszustand zwischen Titanosalz und Titanisalz ein, bei Anwesenheit organischer Substanz dagegen wird das gebildete Titanosalz sofort oxydiert, so daß stets nur wenig Titanoverbindung im Verhältnis zur Titanverbindung vorhanden ist, und dadurch die Stromausbeute günstig bleibt. Das Verfahren unterscheidet sich von solchen, bei denen andere Salze anwesend sind, dadurch, daß dort die Reduktion tatsächlich durch an der Kathode ausgeschiedenes Me-

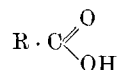
tall erfolgt. Bei Eisensalzen ist zwar der Vorgang dem bei den Titansalzen analog, doch versagen sie bei schwerer reduzierbaren Verbindungen. Beispielsweise ist die Reduktion von o-nitro-p-kresol-o-sulfosaurem Natrium, von Azobenzol (zu Benzidin), von Chinon (zu Hydrochinon), von Nitrosodimethylanilin (zu Aminodimethylanilin), von Tetramethyldiaminobenzophenon (zu dem entsprechenden Hydrol) beschrieben. Die Reduktion läßt sich auch auf komplizierte Azokörper, Oxime und Aldehyde anwenden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen.**

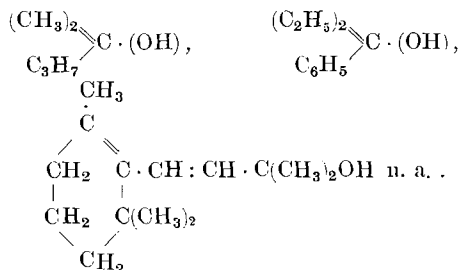
(Nr. 166 898. Kl. 12o. Vom 29./5. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen, darin bestehend, daß man Magnesiumhalogenalkyl- bzw. -aryldoppelverbindungen auf Carbonsäuren der Formel:



(worin R einen beliebigen Alkyl- oder Arylrest bedeutet), und zwar in dem Mengenverhältnis von mehr als 1 Mol. Magnesiumverbindung auf 1 Mol. Säure, einwirken läßt und die so erhaltenen Zwischenprodukte mit Wasser bzw. Säuren behandelt.

Der Verlauf der Reaktion war nicht voraussehen, da bisher tertiäre Alkohole nur durch Einwirkung von Ketonen oder Estern auf Organomagnesiumverbindungen erhalten worden waren und nach früheren Angaben bei Einwirkung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern auf solche Magnesiumverbindungen Zersetzung eintreten sollte. Näher beschrieben ist beispielsweise die Darstellung der Alkohole:

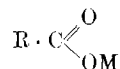


Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen.**

(Nr. 166 899. Kl. 12o. Vom 14./7. 1903 ab. Dieselben.)

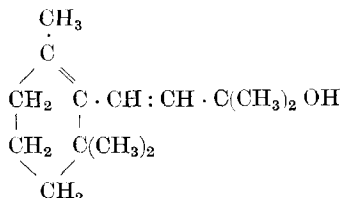
**Patentsanspruch:** Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen, darin bestehend, daß man Magnesiumhalogenalkyl- bzw. -aryldoppelverbindungen auf Salze von Carbonsäuren der Formel:



(worin R einen beliebigen Alkyl- oder Arylrest und M ein einwertiges salzbildendes Atom bzw. eine gleichwertige Gruppe, wie Ammonium, bedeutet) einwirken läßt und die so hergestellten Zwischenprodukte mit Wasser bzw. Säuren behandelt. —

Die Reaktion ist der im Patent 166 898 beschriebenen ähnlich. Das Verfahren ist an einer Reihe von Beispielen zur Darstellung von Methyl-

diäthylcarbinol, Trimethylcarbinol, Diäthylphenylcarbinol, des Carbinols



und anderer erläutert.

Karsten.

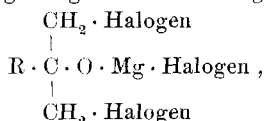
**Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel  $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{Halogen})_2$ .** (Nr. 168 941. Kl. 12o. Vom 27./1. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel:



darin bestehend, daß man die durch die Einwirkung von symmetrischen Dihalogenacetonen auf die bekannten Magnesiumhalogenradikaldoppelverbindungen erhältlichen Produkte mit Wasser oder Säuren behandelt. —

Aus den symmetrischen Dihalogenacetonen und den Magnesiumhalogendoppelverbindungen entstehen Halogenmagnesiumverbindungen der Formel



die mit Wasser oder verdünnten Säuren die neuen Dihalogenhydrine liefern. So erhält man  $\beta$ -Äthylchlorhydrin,  $\beta$ -Äthyljodhydrin,  $\beta$ -Phenylchlorhydrin und dgl.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen.** (Nr. 166 357. Kl. 12o.

Vom 3./8. 1902 ab. Dr. W. Lang in Ems.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Körper mit Alkoholgruppen mit Mangansalzen oder deren Doppelsalzen in saurer Lösung oder Suspension behandelt unter Vermeidung eines größeren Überschusses an Oxydationsmitteln und einer höheren Temperatur.

2. Die Ausführung des in Anspruch 1 beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß man dasselbe Mangansalzsäuregemisch abwechselnd elektrolytisch oxydiert und zur Oxydation verwendet und so durch eine gegebene Menge Manganverbindung beliebige Mengen von Alkoholen oxydiert. —

Die Manganoxysalze liefern auch in solchen Fällen glatt Aldehyde oder Ketone, wo andere Oxydationsmittel ganz versagen oder nur schlechte Ausbeuten liefern. Der Grund liegt darin, daß eine Weiteroxydation der Aldehyde oder Ketone nicht erfolgt. Bei der elektrolytischen Behandlung ist die neue Tatsache von Bedeutung, daß Manganoxysalze an der Kathode nicht reduziert werden, so daß man ohne Diaphragma arbeiten kann. Das Verfahren ermöglicht beispielsweise die Oxydation von

Methylalkohol zu Formaldehyd, die sonst nicht oder nur unvollständig durchführbar ist. Weiter ist die die Oxydation von Menthol zu Menthon beschrieben.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxyssäure.** (Nr. 168 729. Kl. 12o.

Vom 22./4. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxyssäure, darin bestehend, daß man die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite der fraktionierten Kristallisation, Fällung oder Extraktion in bzw. mit Wasser oder besonders mit Wasser enthaltenden und damit mischbaren Alkoholen unterwirft, wobei eventuell das nebenher gewonnene Formaldehydbisulfit noch gemäß dem Verfahren des Patents 165 807 reduziert werden kann. —

Die erhaltenen Körper sind wahrscheinlich mit den nach Patent 165 807 dargestellten Salzen der Formaldehydsulfoxyssäure identisch. Die Trennung erfolgt auf Grund der Beobachtung, daß diese Salze löslicher sind, als die Formaldehydbisulfitverbindungen. Am geringsten ist die Löslichkeitsdifferenz bei Wasser, am zweckmäßigsten werden Alkohole verwendet.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden.** (Nr. 169 186. Kl. 12o.

Vom 9./7. 1903 ab. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe in Gegenwart von Wasser der gleichzeitigen Einwirkung von Calciumhydroxyd und einem solchen Alkalisalz aussetzt, dessen Säure befähigt ist, mit Kalk ein in neutraler oder alkalischer Lösung schwer lösliches Salz zu bilden. —

Durch das Verfahren wird die besondere Herstellung der kaustischen Alkalien vermieden, wodurch zugleich das Eindampfen der Alkalilauge erspart wird, das sonst notwendig ist, weil die Kaustifizierung in verdünnter, die Verseifung dagegen in konz. Lösung vorgenommen werden muß. Ferner reißen die Kalksalze Verunreinigungen mit nieder, so daß man reinere Produkte erhält. Näher beschrieben ist die Verseifung des Phenylaminacetonnitrils, des Acetamids usw.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.** (Nr. 169 730. Kl. 12o.

Vom 6./3. 1903 ab. Dr. Max Hamel in Grünau [Mark].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung konz. Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat in konz. Ameisensäure löst und diese Lösung direkt mit konz. Schwefelsäure zersetzt. —

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung hochprozentiger Schwefelsäure, also die Ersparung wiederholter Destillationen mit konz. Schwefelsäure behufs Konzentration der mittels schwächerer Schwefelsäure erhältlichen verdünnten Ameisen-

säure, ohne daß eine Zersetzung eintritt, wie sie bei Abwesenheit freier Ameisensäure vorkommt. Ein ähnliches Verfahren ist zwar bei der Darstellung konz. Essigsäure schon bekannt, es bezieht sich aber nur auf die Verarbeitung des rohen essigsäuren Kalks, während es bei Verarbeitung leicht rein darstellbarer Salze keinen Zweck haben würde, um so mehr, als bei der Essigsäure Zersetzungen, wie bei der Ameisensäure, nicht zu befürchten sind.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Holzkohle.** (Nr. 169 032. Kl. 12k. Vom 19./10. 1904 ab. Dr. Hermann Charles Woltereck in London.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Holzkohle, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung bei Gegenwart von Luft in einem Gasgenerator vornimmt, zum Zwecke, ohne Erhitzung von außen die Bildung von Cyanwasserstoff zu bewirken.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man atmosphärische Luft unter den Rost eines glühende Holzkohle enthaltenden Gasgenerators eintreten läßt, wogegen man das Ammoniak an einer Stelle einführt, wo die Temperatur hoch genug ist, um bei der Reaktion gebildetes Wasser und Kohlensäure zu ersetzen bzw. zu reduzieren. —

Entgegen den bisherigen Verfahren, bei denen das Ammoniak mit einem indifferenten Verdünnungsmittel über den glühenden Kohlenstoff geleitet wurde, wird hier atmosphärische Luft verwendet, die sich bei Benutzung einer Retorte oder einer Röhre nicht verwenden läßt, weil sie dort zu Explosionen führt, während im Generator das Verfahren ausführbar ist und zwar unter Umsetzung von 90% des angewendeten Ammoniaks. Durch Wegfall der äußeren Erhitzung wird an Kohle gespart. Vorteilhaft ist es, sowohl die Luft, als das Ammoniak vorzuwärmen.

Karsten.

**Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyanatrium aus einer Ferrocyancaleiumlösung.** (Nr. 169 292. Kl. 12k. Vom 25./12. 1904 ab. Administration der Minen von Buchweiler in Buchweiler i. E. Zusatz zum Patente 155 806 vom 5./6. 1903; siehe diese Z. 18, 106 [1905].)

*Patentansprüche:* 1. Das durch Patent 155 806 geschützte Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyanatrium aus einer Ferrocyancaleiumlösung, dahin abgeändert, daß man zum Zweck der Erzielung einer technisch und wirtschaftlich vorteilhafteren Ausbeute an Ferrocyanatrium die mit Chlornatrium versetzte Ferrocyancaleiumlauge zuerst bis zum Beginn der Abscheidung des Doppelsalzes Ferrocyanatriumcalcium in gewöhnlicher Weise und dann bei niedriger Temperatur (vorteilhaft unter Anwendung eines Vakuums) unter dazwischen liegender Abkühlung und Auskristallisierung des jeweils gebildeten Ferrocyanatriums so lange eindampft, bis die Lauge festes Ferrocyancaleiumnatrium ausscheidet, von welchem sie getrennt wird, worauf man die verbleibende Lauge zum Zweck des Auskristallisierens von noch vorhandenem Ferrocyanatrium abkühlt.

2. Die Überführung des bei dem Verfahren nach Anspruch 1 gewonnenen Doppelsalzes in Ferrocyanatrium in der Weise, daß man das Doppelsalz bei erhöhter Temperatur unter Zusatz von Chlornatrium zu einer möglichst konzentrierten Lauge in Wasser löst und aus der Lauge durch Abkühlenlassen das Ferrocyanatrium auskristallisiert, worauf die verbleibende Mutterlauge in den Prozeß zurückgeführt werden kann.

3. Das durch Patent 155 806 geschützte Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyanatrium aus einer Ferrocyancaleiumlösung, dahin abgeändert, daß man die mit Chlornatrium versetzte Ferrocyancaleiumlösung in gewöhnlicher Weise bis zur völligen Abscheidung des Ferrocyan als Ferrocyanatriumcalcium eindampft und dieses Doppelsalz dann in der im vorstehenden Anspruch 2 gekennzeichneten Weise weiter verarbeitet.

Wiegand.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Opiumhandel in China.** Der Erlaß der chinesischen Regierung, dem zufolge der Gebrauch von Opium in China innerhalb zehn Jahren abgeschafft werden muß, ist auch für England von Interesse. Schon lange besteht dort eine Agitation, die aus rein humanen Gründen die Erzeugung von Opium, und die Ausfuhr desselben aus Indien nach China beseitigen möchte. Die Anhänger dieser Bestrebungen gehören alle der liberalen Partei an, und es ist günstig, daß der Erlaß während einer liberalen Regierungszeit in England erschien. Nach offiziellen Quellen werden auch die englische Regierung und die indische Regierung China ihre Unterstützung leihen, wenn es besondere Maßnahmen zur Ein-

schränkung des Opiumverbrauches trifft. England würde damit ein Opfer bringen. Das Opium steht auf der Liste der indischen Ausfuhrartikel an siebenter Stelle, während der Tee erst nach ihm an achter Stelle kommt. Der Opiumexport Indiens hatte in 1904—1905 den Wert von 7 082 295 £, der Wert des Teeexports war nur 5 648 532 £. Die indische Opiumerzeugung ist in der Hauptsache Regierungsmonopol, das im Jahre 1904—1905 4 050 999 £ erbrachte. Sollte der Export nach China aufhören, würde Indien etwa 3 000 000 £ einbüßen. Es bleibt dann nur der kleine indische Konsum und die Ausfuhr nach den Straits Settlements, sowie nach Java. Das indische Opium dient nämlich ganz allein den Zwecken der Opiumraucher, das pharmazeutischen Zwecken dienende Opium