

durch Beschreibung der Verfahren von Salom, Keith, Betts, Tommasi, Lodygine. Eine eingehende Beschreibung der elektrischen Bleiraffinationsanlage in Trail nach dem Verfahren von Betts gibt A. G. Wolf<sup>92)</sup>. Die Anlage in Trail liefert ca. 70 t raffiniertes Blei täglich. Die Bettsche Bleielektrolyse ist inzwischen auch nach England gekommen, und auch in Deutschland ist eine größere Versuchsanlage in Betrieb.

(Schluß folgt.)

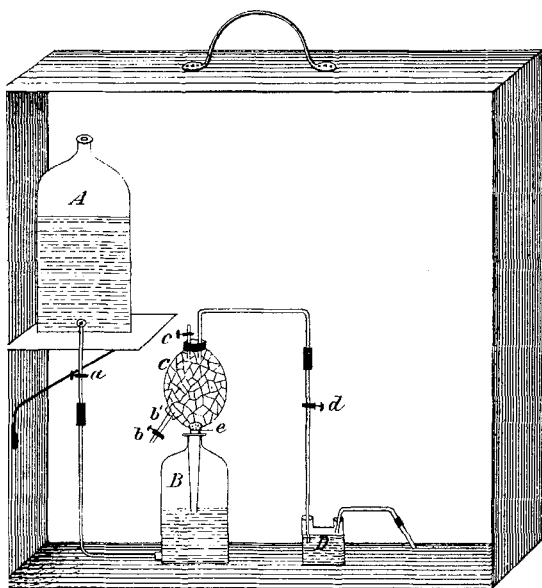
## Gasentwicklungsapparat nach Erper.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der elektrochemischen Fabrik Kempen. Rhein.

Von Dr. L. GUTMANN.

(Eingeg. 7./7. 1908.)

Der nebenstehend abgebildete Apparat ist für solche Laboratorien geeignet, die größere Mengen an Kohlensäure, Schwefelwasserstoff usw. benötigen, und ist deshalb von großem Vorteil, weil er



bei ständiger Benutzung eine vollkommenere Ausnutzung der Säure und ein bequemes Ablassen der verbrauchten Säure gestattet, ohne daß der Apparat auseinandergenommen werden muß.

Der Apparat besteht aus: Säurebehälter A, Nachentwicklungsflasche B, Behälter C zur Auf-

<sup>92)</sup> Metallurgie 1908, 68.

nahme von Marmor, Schwefeleisen usw., Waschflasche D, Glashähnen a, b, c, d und Ablassrohr b'. Das Steigrohr des Behälters C ist bei e durch einen mehrfach durchbohrten Gummistopfen oder eine Porzellanplatte abgeschlossen.

Beim Ablassen der verbrauchten Säure im Behälter C werden die Hähne a und d geschlossen, b und c geöffnet; Hahn d dient zum Unterbrechen des Gasstromes. Bei der Erneuerung des Materials im Behälter C wird Hahn a geschlossen.

## Filtrierspirale.

Von H. STOLTZENBERG, Halle.

(Eingeg. d. 24./7. 1908.)

Die Trichter mit Riffeln, die zum schnellen Filtrieren jetzt allgemein üblich sind, haben den Nachteil, daß bei glatt anliegenden Filtern die durchgedrungene Flüssigkeit an den Stellen, wo die Erhöhungen der Riffeln liegen, vom Filter selbst am Hinunterlaufen gehindert wird. Faltenfilter legen sich nach kurzer Zeit an die Wandungen der Trichter und hindern an ihrem unteren Teile, wo die Falten dicht liegen, die Flüssigkeit am Abfließen.

Diese Nachteile vermeidet die Filtrierspirale.

Man legt ein einfaches oder Faltenfilter in sie wie in einen Trichter hinein und hält an dem oberen schräg aufwärts gerichteten Ende fest oder setzt das Ganze in einen gewöhnlichen Trichter und filtriert.

Die Flüssigkeit dringt an den freien Stellen zwischen den Windungen durch das Papier hindurch und läuft herunter, bis sie auf die Spirale trifft, an der entlang sie im schnellen Strome nach unten geführt wird, ohne sich jemals zu stauen, wie dies bei Faltenfiltern oder den sogen. Patenttrichtern eintritt. Flüssigkeit, die sich einmal an den Spiralen gesammelt hat, kommt nicht wieder mit dem Filter in Berührung. Die Schnelligkeit des Filtrierens wird also erhöht.

Die einzelnen Spiralwindungen sind, wie aus der Figur ersichtlich, oben weit und unten eng gehalten, um an der Stelle des größeren Druckes auch dem Papier mehr Halt zu verleihen. Die letzte nach unten gebogene Windung der Filtrierspirale unterstützt den schwächsten Punkt des Filters, so daß ein Durchreißen der Spitze nicht leicht eintritt.

Die Filtrierspirale wird von der Firma Franz Huguershoff, Leipzig, Carolinenstr. 13, angefertigt.



## Referate.

### I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

E. Wörner. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 732—734. 15./6. 1908. Posen.)

1—5 g Substanz werden im Rundkolben mit 10 ccm einer Mischung gleicher Raumteile Schwefel- und Salpetersäure gelinde erwärmt, bis Dunkelfärbung eintritt, dann langsam tropfenweise Salpetersäure weiter unter Erwärmen zugesetzt, bis keine Dunkelfärbung mehr auftritt, bis zum Entwickeln von Schwefelsäuredämpfen stark erhitzt, nach dem Er-

kalten mit 20 ccm Wasser verdünnt, aufgekocht, gegebenenfalls filtriert, das mit weiteren 80 ccm Wasser verd. Filtrat mit 30 ccm 50%iger Ammoniaklösung auf etwa 80° erwärmt und mit 25 ccm 10%iger Ammoniummolybdatlösung gefällt. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt dann durch Auflösen des Niederschlags in Natronlauge und Rücktitration mit Schwefelsäure. *C. Mai.*

**Wilhelm Plahl. Eine Vorrichtung zum schnellen und bequemen Abfüllen von Nährlösungen in Reagensröhren.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 738—739. 15./6. 1908. Prag.)

Die durch Abbildung erläuterte Vorrichtung verhindert die Beschmutzung der Reagensröhren an der Innenwand und ermöglicht das Abfüllen annähernd gleicher Mengen Nährlösung in bestimmten Zeiten. *C. Mai.*

**M. P. Neumann und P. Salecker. Zur Bestimmung des Trockenklebers im Weizenmehl.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 735—738. 15./6. 1908. Berlin.)

Verf. bedienen sich zur Feststellung des Trockenklebergehaltes flacher Nickelschalen, worin der Kleber im Luftbade bei 120° schnell getrocknet wird. *C. Mai.*

**G. Favrel. Auf Wein anwendbares Verfahren zum Nachweise der Citronensäure.** (Ann. Chim. anal. 13, 177—179. 15./5. 1908. Nancy.)

Das Verfahren beruht darauf, daß die Citronensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Ameisensäure und Acetondicarbonsäure übergeführt wird, und letztere einige charakteristische Farbenreaktionen, namentlich mit Eisenchlorid, gibt. 100 ccm Wein werden im Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand in 7 ccm kochendem Wasser aufgenommen, nach Zugabe von 35 ccm Alkohol eine halbe Stunde stehen gelassen und dann filtriert. Zum Filtrat wird eine Lösung von 0,4 g Calciumacetat in 5 ccm Wasser zugesetzt, das ausgeschiedene Calciumcitrat auf Ton getrocknet und in einem trockenen Reagensglase mit 3 ccm Schwefelsäure (1,84) auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit dem dreifachen Volumen Wasser aufgenommen, mit 10 ccm Äther ausgeschüttelt, dieser nach der Filtration verdampft, und der Rückstand in 3 ccm Wasser gelöst. Ein Teil der Lösung wird mit verd. Eisenchlorid (10 Tropfen auf 100 ccm Wasser) versetzt, wobei sich die entstandene Acetondicarbonsäure durch eine rotviolette, mit Mineralsäuren verschwindende Färbung zu erkennen gibt. Weitere Reaktionen entstehen mit Goldchlorid, beim Kochen Violettfärbung; mit ammoniakalischem Silbernitrat in der Wärme, Schwärzung durch Silber; mit Palladiumchlorür, schwarzer Niederschlag; mit Mercurisulfat, weißer Niederschlag. *C. Mai.*

**G. Buglia. Über einige physikalisch-chemische Merkmale der homogenisierten Milch.** (Z. f. Kolloide 2, 353—354. Juni 1908. Neapel.)

Die elektrische Leitfähigkeit der homogenisierten Voll- und Magermilch ist etwas größer als die der normalen; der osmotische Druck ist dagegen stets geringer. Die Ausflußzeit der homogenisierten Milch ist größer als die der normalen, während kein Unterschied besteht zwischen der abgerahmten und der abgerahmten homogenisierten Milch. Während des Alterwerdens der homogenisierten Milch

lassen sich bei den verschiedenen physikalisch-chemischen Untersuchungen keine mit Sicherheit schätzenswerten Veränderungen feststellen.

*C. Mai.*

**Verfahren zum Konzentrieren und Trocknen von Flüssigkeiten aller Art, insbesondere von Milch, Blut, Blutserum und anderen Eiweißlösungen.** (Nr. 199 993. Kl. 53e. Vom 16./8. 1907 ab. Dr. Wilhelm Eichholz in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Konzentrieren und Trocknen von Flüssigkeiten aller Art, insbesondere von Milch, Blut, Blutserum und anderen Eiweißlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu konzentrierende Flüssigkeit mit Preßluft gesättigt und in feinem Strahle in eine ev. heizbare Vakuumkammer eingespritzt wird, zu dem Zweck, die Zerstäubung der Flüssigkeit besonders intensiv zu gestalten. —

Während bei direkter Berührung der zu konzentrierenden Flüssigkeiten mit den Heizkörpern leicht Überhitzungen eintreten, und das Eiweiß koaguliert wird und bei den mit Zerstäubung arbeitenden Verfahren die Trocknung noch relativ lange dauert, wird bei vorliegendem Verfahren eine sehr schnelle Verdampfung ohne jede Veränderung der Flüssigkeiten erzielt, weil das Material durch die sich plötzlich ausdehnende darin gelöste Luft in allerfeinste Tröpfchen zerstäubt wird. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift beschrieben. *Ka.*

**A. Burr und F. M. Berberich. Beitrag zur Beurteilung von Milchproben auf Verwässerung auf Grund des Aschengehaltes ihrer Spontansera.** (Chem.-Ztg. 32, 617—618. 27./6. 1908. Kiel.)

Es wurde festgestellt, daß der Gehalt des Serums von Buttermilch an Asche durch die Butterung keine Veränderung erleidet, und daß auch die Spontansera der mit verschiedenen Kleinwesen geimpften, nahe bei 85° pasteurisierten Milch infolge der Tätigkeit dieser Kleinwesen keine nennenswerten Abweichungen in ihrem Aschengehalte erlitten. Den durchschnittlichen Aschengehalt der Spontansera von Mischmilch kann man zu 0,8, im Minimum 0,75% annehmen. Nach der Formel

$$\frac{a_1 - a_2}{a_2} \times 100$$

ist die Menge des zugesetzten Wassers zu berechnen, wobei  $a_1$  den Aschengehalt des Serums reiner Milch bzw. dessen niedrigste Grenzzahl bedeutet.

*C. Mai.*

**B. Lezé. Bestimmung des Fettes in entrahmter Milch.** (Ann. Chim. anal. 13, 179—180. 15./5. 1908.)

Drei Liter der auf 40° erwärmten Magermilch wurden mit 60 ccm ammoniakalischer Natronlauge (in 150—180 ccm Ammoniakflüssigkeit werden 20 g Ätznatron gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt) versetzt und in einer kleinen Zentrifuge von 300 ccm Fassung, Modell „Couronne Mignon“ zentrifugiert. Man sammelt den Rahm von 1 l und bestimmt darin das Fett in der gewöhnlichen Weise nach Gerber. Die Entrahmung ist dabei vollständig, und das Serum enthält nur noch geringe Spuren Fett.

*C. Mai.*

**N. Rusting. Über die Bestimmung der Verseifungszahl.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 728 bis 729. 15./6. 1908. Batavia.)

Es wird empfohlen, zur Bestimmung der Verseifungszahl eine alkoholische Lösung von Kaliseife und Kaliumhydroxyd zu verwenden. Die Vorteile sind bedeutende Abkürzung der Verseifungsdauer und Verhinderung des Dunkelwerdens der Lauge beim Aufbewahren. Die für ein Liter Normallauge nötige Menge Kaliumhydroxyd wird in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst,  $\frac{3}{4}$  l absoluten Alkohols zugesetzt, nach einigen Stunden filtriert, so viel (etwa 140 g) Olivenöl zugesetzt, daß etwa die Hälfte des Kaliumhydroxyds gebunden wird, bis zur Klärung geschüttelt, einen Tag stehen gelassen und mit absolutem Alkohol zum Liter aufgefüllt. Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden etwa 1 g Öl mit 25 ccm der Lauge gemischt, ohne Kühlrohr zum Sieden erhitzt, drei Minuten über kleiner Flamme im Sieden erhalten und sofort mit  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurücktitriert. Die Lauge ist auch zur kalten Verseifung verwendbar. *C. Mai.*

**H. Matthes und O. Rohdich.** Über die unverseifbaren Bestandteile der Kakaobutter. (Berl. Berichte **41**, 1591—1592. 23./5. [6./5.] 1908. Jena.)

Die von den Verff. früher (Berl. Berichte **41**, 19 [1908]) beschriebenen, aus Kakaofett gewonnenen zwei Phytosterine wurden durch Behandlung der Acetate mit Brom in Eisessig, Reduktion und Verseifung weiter getrennt. Es wurde so ein Phytosterin vom F. 162—163° (früher 146°) und ein solches vom F. 139° (früher 135—136°) erhalten. Krystallform, Farbenreaktionen usw. blieben gegen früher unverändert. Die Phytosterine wurden kristallographisch genau untersucht. Aus dem durch Ausziehen mit Petroläther aus Kakaoschalen gewonnenen Fett wurden nach der Verseifung Phytosterin und der nach Hyazinthen riechende, flüssige ungesättigte Anteil erhalten. *C. Mai.*

**Otto Mezger und Karl Fuchs.** Über die Einwirkung einiger Konservierungsmittel auf Hackfleisch. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 715—728. 15./6. 1908. Stuttgart.)

Untersucht wurde die Wirkung von Benzoesäure, Natriumbenzoat, Natriumphosphat, Konservesalz I (Mischung von Kochsalz, Milhzucker, Dinatriumphosphat, Natriumbenzoat und Benzoesäure) und Konservesalz II (Mischung von Kochsalz, Natriumbenzoat und Dinatriumphosphat). Es zeigte sich, daß ihre Wirkung bezüglich der Hintanhaltung der Fleischfäulnis, abgesehen von großen Zusätzen, nur recht bescheiden ist. Hinsichtlich der Erhaltung der roten Farbe des Fleisches wirkten die alkalisch reagierenden Stoffe besser als die sauer reagierenden. Da aber alkalisch reagierende Lösungen, besonders bei Gegenwart von Natriumphosphat und Milhzucker, sehr gute Nährböden für Bakterien bilden, so kann bei solchen Zusätzen, wenn auch das durch die Erhaltung des Blutfarbstoffes bedingte Aussehen des Fleisches normal ist, trotzdem schon eine weitgehende Zersetzung des Fleisches eingetreten sein. *C. Mai.*

**K. Lendrich und R. Mordfield.** „Coffeinfreier Kaffee.“ (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 705—715. 15./6. 1908. Hamburg.)

Der „coffeinfreie Kaffee“ der Bremer Kaffeehandels-A.-G. enthält noch etwa ein Sechstel des Coffeins natürlichen Kaffees; sein Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen ist niedriger, sein Fett-

gehalt im allgemeinen höher als bei natürlichem Kaffee. Die mit einer Glasur versehenen Proben weisen dagegen keinen Unterschied im Fettgehalt gegenüber gewöhnlichem, geröstetem Kaffee auf. Vom Standpunkt der Lebensmittelüberwachung wird gegen die Bezeichnung „coffeinfrei“ nichts einzuwenden sein; anders liegt die Frage der Beurteilung vielleicht vom physiologischen Standpunkte aus. Eine künstliche Färbung des coffeinfreien Kaffees ist durch das Verfahren nicht bedingt und sollte daher gekennzeichnet werden.

*C. Mai.*

**Thos. A. Henry und S. J. M. Auld.** Das Vorkommen blausäurebildender Glykoside in Nahrungsmitteln. (J. Soc. Chem. Ind. **27**, 428—433. 15./5. 1908.)

Die Mitteilungen beziehen sich auf den Cyanwasserstoffgehalt von Leinsamen, Mohnbohnen, Cassava und der Samen von Hevea Brasiliensis. Verff. weisen darauf hin, daß die Wirkung der blausäurebildenden Enzyme durch Erhitzen aufgehoben werden kann. *C. Mai.*

**P. Roland.** Die Tone als halbdurchlässige Wände und Mittel zur Klärung von Fabrik- und Abwässern. (Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **2**, 177 bis 179. Dezember 1907. Stuttgart.)

Plastische Tone können zwar nicht als allgemein anwendbares Mittel zur Klärung von Abwässern ohne weiteres empfohlen werden, doch eignen sich gewisse, namentlich die hochplastischen, schwarzen Tone zur Reinigung von Fabrikabwässern, deren größter und schädlichster Teil aus Stoffen im Kolloidzustande besteht, also für Stärkefabriken, Färbereien, Leimsiedereien, Zuckerfabriken und vielleicht auch Papierfabriken. Nicht geeignet sind sie dagegen zur Beseitigung krystallin gelöster Stoffe, also für die Abwässer von Gießereien, Verzinnereien, Ammoniaksoda- und Chlorkalkfabriken, Salinen usw. *C. Mai.*

**E. Paternò und M. Cingolani.** Neues Verfahren zum Keimfreimachen von Trinkwässern. (Rev. chim. pure et appl. **11**, 199—207 und 242—251. Mai und Juni 1908. Rom.)

Zum Keimfreimachen von Trinkwasser wird die Anwendung von Silberfluorid empfohlen, das vor den anderen hierzu vorgeschlagenen Mitteln wie Chlor, Brom, Ozon usw. wesentliche Vorzüge besitzt. Im Verhältnis von 1 : 500 000 bis 1 : 400 000 werden dadurch sämtliche Keime zerstört, mit Ausnahme der Sporen von Milzbrand und des *B. subtilis*, die indessen ebenfalls beträchtlich vermindert werden. Das Verfahren erfordert keinerlei Apparate, verändert die Zusammensetzung des Wassers nicht wesentlich und es ist auch physiologisch unbedenklich. *C. Mai.*

**Die Wasserversorgung der Hochebene von Gravelotte, St. Privat, Ornetal.**

Klein, Schanzlin und Becker, Frankenthal, berichten über Anlagen, durch welche ein wasserarmes Gebiet von 20 Ortschaften und 15 000 Einwohnern in ausgiebigster Weise mit Wasser versorgt werden.

**Die Abwässerfrage.** (Ledermarkt **30**, 10—11. 13./6. 1908.)

Die Lederindustrie steht in dem unbegründeten Rufe, die gefährlichsten Abwässer den Flußläufen zuzuführen, und ihr Interesse nötigt sie, sich solcher

Behauptungen, die geeignet sind, ihre Existenz wesentlich zu erschweren oder stellenweise unmöglich zu machen, nachdrücklich zu erwehren. So ist bezüglich der Chromgerberei nachgewiesen, daß die verwendeten Lösungen sogar 'desinfizierend' auf Milzbrandsporen einwirken und dieselben innerhalb 9 Stunden sicher abtöten. Ebenso wirken die in andern Gerbereien gebrauchten Lösungen keimvernichtend. Vielfach kommen auch im Bereich der Gerbereiabwässer Forellen vor. *Frw.*

**Ernst Jentsch. Reinigung der Abwässer von Färbereien und Textilfabriken.** (Färber-Ztg. [Lehne] 19, 194—195. 15./6. 1908.)

Dieselbe erfolgt in England hauptsächlich nach dem biologischen Verfahren mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft. Aus den sogen. Faul- und Klärbecken geht das Abwasser periodisch oder kontinuierlich auf mit Kohlschlacke beschickte Filter, oder man berieselt direkt die Felder. Als vollkommener bezeichnet Verf. das in Deutschland übliche chemische Verfahren. Die Wässer werden in einem Behälter zu gegenseitiger Ausfällung zusammengeführt, im Überlauf desselben mit Eisenvitriol und Kalkmilch versetzt und in Klärbassins absitzen gelassen. Verf. gibt hierfür mittlere Größen von  $10 \times 8$  bzw.  $10 \times 2$  m an bei 2 m oder weniger Tiefe, ev. auch mit Zwischenwänden versehen, um den Durchfluß zu verlängern, die Seitenwände in Zement und die letzten auch mit Zementboden und mit Kiesbänken; Verbindung der Gruben durch Rohre 20—30 cm unter dem Rand. Für Abwässer von Schwefelfarben empfiehlt Verf. Zusatz von Eisenvitriollösung, bis ein Tropfen auf Filterpapier farblos erscheint, dann Behandlung mit Kalkmilch und Abziehen nach erfolgtem Absitzen. *Frw.*

**H. de B. Parsons. Städteabfall und seine Verwendung.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 376—378. 30./4. 1908.)

Verf. gibt eine Einteilung der verschiedenartigen städtischen Abfallstoffe und erörtert an Hand von Beispielen die Art und Rentabilität ihrer Verwendung. *C. Mai.*

**Edward D. Verry. Sammlung und Beschaffenheit der städtischen Abfälle in der Abteilung für Straßenreinigung von New York.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 378—379. 30./4. 1908.)

Verf. macht Mitteilung über die Art der Beseitigung des Hausunrats, Straßenkehrtrichts usw. Der Abfall von New York enthält durchschnittlich 47,5% Haushaltsasche, 18% Dampfkesselasche, 18% Straßenkehrtricht, 6% Schutt, 10% Unrat. Die Kosten der Beseitigung betragen etwa 1,5 Doll. pro Kopf im Jahr. *C. Mai.*

**Rudolf Hering. Verwendung des Abfalles in amerikanischen Städten.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 380. 30./4. 1908.)

Es werden die verschiedenen Verwendungsarten des Abfalles in amerikanischen Städten besprochen. *C. Mai.*

**J. T. Fetherston. Die schließliche Zusammensetzung des Städteabfalles bei gemischter Abfallzerstörung und die schließliche Zusammensetzung des Abfalles in Großbritannien.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 380—382. 30./4. 1908.)

An Hand graphischer Darstellungen wird die Verwendung des Abfalles zur Dampferzeugung durch Verbrennung, Herstellung von Klinkern usw. besprochen. *C. Mai.*

**William F. Morse. Die Zerstörung des Abfalles in öffentlichen Anstalten und Privatgebäuden.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 382—383. 30./4. 1908.)

Zur Abfallzerstörung dient ein besonderer Verbrennungsofen, da sich die Verfeuerung unter einem Dampfkessel nicht bewährt hat. *C. Mai.*

**E. H. Foster. Der Heenan-Abfallzerstörer.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 383—384. 30./4. 1908.)

Es wird eine Anlage zur Verbrennung von Hausabfällen beschrieben. *C. Mai.*

## I. 9. Photochemie.

**Herm. Thiele. Reaktionen im ultravioletten Lichte.** (Berl. Berichte 40, 4914—4916. 28./12 [3./12.] 1907. Dresden.)

Es werden zwölf Versuche über Reaktionen im Lichte einer Quarzquecksilberbogenlampe angegeben. Die Reaktionsgefäße bestanden aus Quarzglas. Als einwandfrei festgestellt sind folgende Ergebnisse genannt: Bildung von kleinen Mengen Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser; rasche Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und von Ameisensäure; Beschleunigung der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff; von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff; Beschleunigung des Deaconprozesses; der Bildung von Kaliumnitrit aus -nitrat. — Die Versuche werden fortgesetzt. *Bucky.*

**H. Cormimboeuf. Analytische Studie über den Nachweis photographischer Entwickler.** (Ann. chim. anal. appl. 12, 217—222 und 272—276. 15./6. und 15./7.)

Der Verf. hat einen vollständigen Analysengang für die Untersuchung einer großen Zahl der gebräuchlichen, häufig schwer voneinander zu unterscheidenden und dazu noch mit wechselnden Handelsnamen bezeichneten photographischen Entwickler ausgearbeitet. Nach den Angaben des Verf. gelingt es, die 20 in Untersuchung gezogenen Entwickler zu identifizieren durch ihre Löslichkeit in Wasser und ihr Verhalten gegen Soda, Ferrosulfat, Ferricyanalkalium usw. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. *V.*

**Läppo-Cramer. Über blaues Erythrosinsilber.** (Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 2, 325 [1908].)

Die Silbersalze der Eosinfarbstoffe können in kolloidaler Form gewonnen werden, wenn man Schutzkolloide (Gelatine, Gummi) beim Ausfällen zugegen sein läßt, oder auch, wenn man unter Vermeidung eines Silbersalzüberschusses in verd. Lösungen arbeitet. Besonders das Sol des Silbersalzes vom Erythrosin zeichnet sich durch seine intensive Färbung und seine blaue Nuance aus. Ähnlich wie die Silberhaloide ist das Erythrosinsilber einer Reifung zugänglich, besonders wenn man Chlor- oder Bromsilber als Schutzkolloid in der reifenden Lösung zugegen sein läßt. Die Verwandten des Erythrosins zeigten diese Erscheinung nicht. *Kaschitz.*

## II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

**Th. Budde. Über die Wertbestimmungen des vulkanisierten Kautschuks.** (Gummi-Ztg. 21, 1205—1208. Dresden.)

Verf. hat früher (Veröffentl. aus dem Gebiete des

Militärsanitätswesens 1905, Heft 29) eine Methode zur Bestimmung von Kautschuk in Produkten angegeben, die das Kautschukmolekül unverändert enthalten. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Tetrabromkautschuks in  $\text{CCl}_4$ . In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Verfasser eine Methode zur Bestimmung des Reinkautschuks in kaltvulkanisierten, keine Schwermetalle enthaltenden Kautschukprodukten. Zunächst läßt man Brom mit einem Überträger auf den gequollenen Kautschuk einwirken und erhält dadurch einen Körper, in dem sämtliche noch freien (bei der Vulkanisation nicht aufgehobenen) doppelten Kohlenstoffbindungen durch Brom gesättigt sind. In dem so erhaltenen Bromschwefelkautschuk wird der Bromgehalt maßanalytisch in der Weise bestimmt, daß man den Bromschwefelkautschuk bei Gegenwart einer bestimmten Menge  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. durch rauch.  $\text{HNO}_3$  zers. u. das überschüssige  $\text{AgNO}_3$  nach Vollhard zurücktitriert. 320 g Brom zeigen immer 136 g Reinkautschuk an. — Durch besondere Versuche hat Verf. festgestellt, daß die Fehlerquelle, die durch das bei der Kaltvulkanisation an den Kautschuk gebundene Chlor entsteht, bei Dauerwaren so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann, und daß auch Faktisse, Harze, Mineralöle, fette Öle usw. keine Veranlassung zu Fehlern geben, weil die entstehenden Bromierungsprodukte in dem zugefügten A. I. sind.

Alexander.

**Verfahren zur Darstellung kautschukmilchähnlicher, filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen.** (Nr. 197 154. Kl. 39b. Vom 24./7. 1906 ab. Max Fränkel & Runge in Spandau.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung kautschukmilchähnlicher, filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen, welche mit geeigneten Kautschuklösungsmitteln behandelt werden, worauf die entstandene Kautschuklösung mit stark alkalischen Flüssigkeiten erhitzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Masse zusammen mit Wasser in eine Destilliervorrichtung gebracht wird, in welcher durch Einleiten von Wasserdampf das Lösungsmittel abdestilliert wird, wobei eine schmierige Kautschukmasse entsteht, die mit Wasser versetzt und unter Druck erhitzt wird. —

1000 kg Gummiabfälle werden mit 3000 kg Benzol 3—4 Stdn. im Druckgefäß auf  $150^\circ$  erhitzt. Darauf werden die ungelösten Anteile mechanisch entfernt, die Lösung wird in das Druckgefäß zurückgebracht und etwa 3 Stdn. mit einer Lösung von 200 kg Natriumhydrat in 350 kg Wasser unter Rühren auf  $150^\circ$  erhitzt. Die entstandene Flüssigkeit wird zusammen mit etwa der gleichen Menge Wasser in eine Blase gebracht und mit Wasserdampf behandelt, solange noch Benzol übergeht. Die entstandene schmierige Masse wird von der zurückbleibenden wässrig alkalischen Flüssigkeit getrennt und in einem mit Rührwerk versehenen Druckgefäß mit Wasser unter Druck erhitzt. Die Kautschukmasse läßt sich durch Zusatz von Säuren oder Rauchgasen wieder ausfällen.

W.

## II II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**Edward Kremers. Flawitzkys Isoterpene.** (Pharm. Review 26, 102. April 1908.)

Wiedergabe einer älteren Arbeit von Kremers und seinen Schülern, die nachweist (mit Hilfe der Nitrosochloride, der Nitrobenzylamine und der Tetrabromide), daß in der Tat die von Flawitzky durch Hydratation und nachfolgende Dehydratation (Kremers nahm statt Acetanhydrid  $\text{KHSO}_4$ ) erhaltenen Isoterpene aus französ. und aus amerikan. Terpentinöl Gemenge von d- oder l-Limonen und Dipenten sind.

Rochussen.

**Daufresne und Flamant. Ein linksdrehender Bestandteil des Estragonöls.** (Bll. Soc. Chim. France IV. 3, 656—658. 5./6. 1908. Lab. v. Tiffeneau.)

Der Rückstand von der Destillation des Öls, der bei weiterer Destillation Wasser abspaltete und verharzte, wurde sofort, nachdem die Hauptmenge des Estragols übergegangen war, ohne weiter zu erhitzen, untersucht und hierbei als linksdrehend erkannt. Ein größerer Anteil von 283 g hatte  $\alpha_D -0^\circ 20'$ . Durch vorsichtiges Abdestillieren des noch anwesenden Estragols konnte die Drehung auf  $-0^\circ 34'$ , ja sogar auf  $-1^\circ$  erhöht werden. Bei  $160^\circ$  (14 mm) begann Verharzung unter Wasserabspaltung. Es wurde versucht, durch Behandlung des Körpers mit  $\text{NaHSO}_3$  die aktive Substanz herauszuschaffen, und es wurden aus 68 ccm des  $-1^\circ$  drehenden Öls 63 ccm bei diesem Verfahren wiedergewonnen, die nur noch  $-0^\circ 7'$  drehten. Wahrscheinlich war also der aktive Körper ein Aldehyd, und zwar handelte es sich möglicherweise um ein Aldol, da der Körper beim Erhitzen Wasser verlor. In ähnlicher Weise hatten auch Daufresne für die Entstehung des früher nachgewiesenen p-Methoxyzimtaldehyds (diese Z. 21, 937 [1908]) die Existenz eines  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aldols angenommen.

Rochussen.

**J. Kondakow. Phellandren aus dem Wasserfenchelöl.** (J. prakt. Chem. 78, 42—46. 16./4. 1908. Dorpat.)

Die Fortsetzung der früheren Arbeiten über dieses Thema zeigte, daß das vom Verf. untersuchte Phellandren des genannten Öls bis zu 20% Pinen enthielt, wie erneut durch die Untersuchung der mit  $\text{HCl}$  entstehenden Cl-Produkte nachgewiesen wurde.

Rochussen.

**Verfahren zur Darstellung von Jonon enthaltenden Gemischen künstlicher Riechstoffe.** (Nr. 199 550. Kl. 12o. Vom 6./6. 1906 ab. Pierre Coulin in Genf, Schweiz.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Jonon enthaltenden Gemischen künstlicher Riechstoffe, darin bestehend, daß man das durch Einwirkung von Säuren auf die labile Verbindung der Citraldihydrodisulfonsäure und nachfolgenden Zusatz von Alkalien gemäß Patent 198 483 erhaltliche Gesamtgemisch von Aldehyden in Gegenwart alkalischer Agenzien mit Aceton kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodukte der Einwirkung von Säuren unterwirft. —

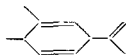
Das nach Patent 198 483 erhaltene Produkt enthält nicht nur Citralhydrat, sondern besonders in den mit Wasserdampf flüchtigen Anteilen andere Aldehyde, die sich vom Citral durch ein höheres

spez. Gew. unterscheiden. Die Kondensationsprodukte dieser Aldehyde modifizieren den Geruch des bei der Kondensation mit Aceton ebenfalls in wesentlichen Mengen entstehenden Jonons derart, daß er etwas an Rosen und Iron erinnert, während gleichzeitig die Geruchsbeständigkeit erhöht wird. Das Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß die Destillation mit Wasserdampf und ebenso die Vakuumdestillation des als Ausgangsmaterial dienenden Aldehydgemisches bzw. der Kondensationsprodukte fortbleibt, wodurch Verluste vermieden werden.

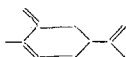
*Kn.*

**H. Rupe und F. Emmerich.** Über die Einwirkung von Methylmagnesiumhaloiden auf Carvon und Dihydrocarvon. (Berl. Berichte **41**, 1393—1403. 9./5. [18./4.] 1908. Basel.)

Anschließend an die Arbeiten von Rupe und Liechtenhan sowie von Klages und Sommer (ref. diese Z. **20**, 986, 1002 [1907]) über die Konstitution des Kohlenwasserstoffs  $C_{15}H_{11}$  aus Carvon und  $CH_3MgJ$  haben die Verff. die Arbeiten über die Konstitution dieses Körpers wieder aufgenommen. Zerlegte man das 2-Methylcarveol mit Acetanhydrid, so entstand ein Methylmenthatrien mit einer sehr hohen Drehung,  $[\alpha]_D^{20} +103,49^\circ$  (bisher beobachtet  $+69$ — $70^\circ$ ). Die Molarrefraktion war identisch mit der früher von beiden Seiten beobachteten und war nur um 0,45 höher als der berechnete Wert. Demnach ist die Formel



für den Körper richtig; die Refraktion eines Körpers der von R. und L. angenommenen Formel



müßte um 1—1,5 höher sein. Kl. und S. hatten Phenyl- und andere arylierte Menthatriene mit Na + Alkohol reduziert; alkylierte Homologe zu reduzieren, gelang ihnen nicht. Wie aber früher R. u. L., so gelangten auch jetzt R. und E. zu Dihydroderivaten auch der Alkylhomologen. Zum Eintritt dieser Reduktion muß eine Wanderung einer der Doppelbindungen in benachbarte  $\Delta$ -Stellung erfolgen, entweder aus 2,3- in 3,4-, oder aus 5,6- in 4,5-Stellung. Diese neue Doppelbindung wäre dann benachbart zu der 8,9-Doppelbindung; da aber keine Erhöhung der Molarrefraktion erfolgt, so bleibt für die neue Doppelbindung nur die Stelle 1,2 oder 1,6 übrig. Zur näheren Aufklärung ließen die Verff.  $CH_3MgJ$  auf Dihydrocarvon einwirken. Aus dem 2-Methyldihydrocarveol wurde durch Wasserabspaltung durch Destillation mit Phthalsäure oder über das Chlorid ein Kohlenwasserstoff gewonnen, der bei weitem nicht so stark drehend war als das Methylmenthatrien. Vorläufig ließ sich nicht mehr über Identität oder Nichtidentität beider Körper feststellen.

*Rochussen.*

**Hans Rupe und F. Emmerich.** Über die Einwirkung von  $CH_3MgJ$  auf Carvon und Pulegon. (Berl. Berichte **41**, 1750—1754. 23./5. 1908. Basel.) Carvon und  $CH_3MgJ$  lieferten einen sehr unbeständigen, größtenteils von selbst Wasser abspaltenden Alkohol, dessen letzte Anteile vom Kohlenwasserstoff durch Fraktionieren nicht getrennt

werden konnten. Dieser hatte (als erster der nach dieser Methode gewonnenen KW-stoffe eine bedeutende Erhöhung (1,37) der Brechung gegenüber der berechneten; die Erhöhung bei Carvenon betrug 0,97. Dementsprechend ist in dem Kohlenwasserstoff ein Paar konjugierter Bindungen vorhanden. Mit Na und Amylalkohol wurde kein Dihydroprodukt erhalten. Pulegon gab mit  $CH_3MgJ$  einen stark linksdrehenden Kohlenwasserstoff, der ebenfalls mit Na und Amylalkohol nicht reduzierbar war. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  wurde neben Aceton eine mit Adipinsäure nicht identische Säure, F. 153—154°, erhalten.

Die Kohlenwasserstoffe waren bedeutend reiner, wenn man die Mg-Doppelverbindungen nicht mit verd.  $H_2SO_4$ , sondern mit Salmiaklösung zerlegte.

*Rochussen.*

**H. Rupe und A. Ebert.** Über einen Kohlenwasserstoff aus Isopulegon. (Berl. Berichte **41**, 2067 bis 2071. 29./6. [11./6.] 1908. Basel, Univ.-Lab. II.)

Aus  $CH_3MgJ$  und Isopulegon entsteht ein tertiärer Alkohol, der nur ziemlich leicht  $H_2O$  unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs verliert. Die Beständigkeit der einzelnen bisher nach dieser Methode erhaltenen Alkohole hängt ab von der größeren oder geringeren Entfernung der Doppelbindung von der OH-Gruppe; je geringer die Entfernung, desto unbeständiger der Alkohol. Beim Isopulegon konnte der Kohlenwasserstoff aus dem Alkohol nicht mittels  $H_2SO_4$  oder  $KHSO_4$  gewonnen werden, sondern erst über das Chlorid durch Umsetzung mit  $K_2CO_3$  oder besser mit K-Acetat; am reinsten, weil am stärksten drehend, war der aus dem Acetat des Alkohols durch Destillation u. gew. Druck erhaltene Kohlenwasserstoff. Da in diesem die Molarrefraktion der theoretischen nahe kommt, ist die Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen ausgeschlossen, daher die Formel



wahrscheinlich, obwohl die Anwesenheit von Isomeren nicht unmöglich ist.

*Rochussen.*

**N. Lepeschkin.** Über ein Sesquiterpen, das sich neben Cadinen im *Oleum cadinum* findet. (J. russ. phys. chem. Ges. **40**, 126—133 [1908]. Nach Chem. Zentralbl. 1908, I. 2040. Moskau.)

Bei der Darstellung des Chlorhydrats war die Ausbeute an kristallisiertem Produkt im Verhältnis zu der in Arbeit genommenen Ölmenge gering, so daß vermutet wurde, daß außerdem flüssige Sesquiterpenhydrochloride entstanden. Durch fraktionierte Destillation der von HCl-Cadinen abgetrennten fl. Produkte und weitere Aufarbeitung ließ sich ein neues, von Cadinen und den anderen bisher untersuchten Sesquiterpenen verschiedenes Terpen darstellen:  $Kp_{760}$  262—266°,  $Kp_{20}$  135 bis 140°;  $D_4^{20}$  0,9204;  $n_D^{20}$  1,5159. Es reagierte leicht mit Br unter HBr-Entwicklung; mit  $KMnO_4$  in neutraler Lösung trat langsam Oxydation ein. Erhitzen mit HJ auf 200° isomerisierte zu einem vielleicht mit Humulen identischen Sesquiterpen. Krystallinische Derivate des neuen Terpens wurden nicht erhalten.

*Rochussen.*

**F. W. Semmler.** Über das Elemicin, einen hochsiedenden Bestandteil des Elemiöls, und über die

**Ersetzung von Alkoxygruppen im Benzolkern durch Wasserstoff. — Über Elemicin aus Elemiöl. Feststellung der Konstitution des Elemicins und des Isoelemicins.** (Berl. Berichte **41**, 1768 bis 1775, 1918—1921 und 2183—2187. 23./5., 13./6. und 29./6. 1908. Berlin, I. Chem. Lab. d. Univ.)

Die von Schimmel & Co. übersandten hochsiedenden Anteile des Elemiöls enthalten, den Konstanten nach zu urteilen, neben einem vermutlichen vorläufig nicht berücksichtigten Sesquiterpenalkohol, einen Benzolabkömmling. Es wurde versucht, durch Kochen über Na letzteren vom Sesquiterpenalkohol zu trennen, doch gelang diese Reinigung des „Elemicin“ genannten Körpers nur unvollkommen. Die Reduktion mit Na und Alkohol und folgende Destillation über Na führte zu einem Öl, das bedeutend niedriger (30°) siedete, leichter als Wasser und völlig inaktiv war. Der Körper war C- und H-reicher als das Ausgangsmaterial, die Zusammensetzung lag zwischen  $C_{12}H_{18}O_2$  und  $C_{13}H_{20}O_2$ . Aus der Unveränderlichkeit beim wiederholten Destillieren über Na wurde auf das Vorliegen eines Alkyläthers der Benzolreihe geschlossen. Die Oxydation mit  $KMnO_4$  führte zu einer Säure  $C_{10}H_{12}O_5$ , F. 169°, die als Trimethylgallussäure erkannt wurde. Weitere Reduktion mit Na und Alkohol führte zu einer Säure  $C_8H_8O_3$ , F. 105°, die mit m-Methoxybenzoesäure identisch war. Das Elemicin war also sehr wahrscheinlich ein Derivat der Trimethylgallussäure, wobei die Natur der bei der Oxydation die COOH-Gruppe liefernden Seitenkette unentschieden war; möglich war es, daß bei der Behandlung mit Na eine Doppelbindung in der Seitenkette gewandert ist, wie beim Übergang der Allyl- in die Propenylverbindungen. Sehr bemerkenswert war, daß bei der Reduktion der Trimethylgallussäure zwei Methoxygruppen durch H ersetzt werden; Versuche, diese Reaktion bei anderen bekannten Säuren (Methylsalicylsäure, Veratrum-säure, Asaronsäure, Myristeinsäure) durchzuführen, hatten keinen Erfolg. — Verf. gibt dem ursprünglichen, nicht mit Na behandelten Körper den Namen Elemicin und nennt das mit Na gekochte Produkt Isoelemicin. Mit  $KMnO_4$  oxydiert, lieferten beide Körper Trimethylgallussäure, so daß hieraus nicht auf die Lage der Doppelbindung geschlossen werden konnte. Dagegen erhielt Verf. bei der Behandlung von Elemicin mit Ozon in Benzollösung ein Gemenge eines Aldehyds (sehr geringe Menge, F. des Semicarbazons 188°) und einer Säure (F. der durch den Ester gereinigten Säure 119 bis 120°); beide wurden als Trimethylhomogallusaldehyd bzw. -säure identifiziert. Hiernach war anzunehmen, daß im Elemicin die Doppelbindung in  $\beta$ ,  $\gamma$ -Stellung zum Benzolring steht, was für eine Allylgruppe (oder eine längere Seitenkette mit  $\beta$ ,  $\gamma$ -Doppelbindung) sprechen würde. Isoelemicin, mit höherem Kp. und größerem Index als Elemicin, gab, mit Ozon oxydiert, ein Ozonid, das, mit Wasserdampf destilliert, Trimethylgallusaldehyd, F. 75°, (Oxim, F. 82—84°, Nitril, F. 93°, Semicarbazon, F. 218°) lieferte. — Es wurde vermutet, daß im allgemeinen Verbindungen, deren Seitenkette eine Doppelbindung in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung zum Benzolkern enthält, also z. B. Anethol, durch Kochen mit konz. Ameisensäure zerstört würden, was beim

Anethol in der Tat der Fall war;  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Verbindungen, wie Safrol, blieben unverändert. Bei dieser Behandlung gab hochsiedendes Elemiöl 60% eines unter 10 mm bei 144—147° siedenden Öls,  $D_{20}$  1,063,  $n_D$  1,528 48, dessen Verbrennungszahlen gut auf die Formel  $C_{12}H_{16}O_3$  stimmten. Es war also eine wesentliche Reinigung des Elemicins erfolgt; das hieraus dargestellte Isoelemicin zeigte die Konstanten  $K_{p,10}$  153 bis 156°,  $D_{20}$  1,073,  $n_D$  1,546 79. Diese Konstanten hatten sich demnach in demselben Sinne bei der Umlagerung verändert wie allgemein beim Übergang  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigter Verbindungen in  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte. Mittels Brom in  $CCl_4$ -Lösung wurde aus dem Isoelemicin dessen Dibromid, F. 89 bis 90°, dargestellt. Verf. zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß im Elemicin 1-Allyl-, im Isoelemicin 1-Propenyl-3, 4, 5-trimethoxybenzol vorliegt. (Verschiedentlich werden in der letzten Arbeit Allyl- und Propenylgruppe verwechselt.)

Rochussen.

## II. 13. Stärke und Stärkezucker.

**W. F. A. Ermen. Prüfung von Handelsstärken.** (J. Soc. Chem. Ind. **26**, 501—504. [8./2.] Mai 1907. Manchester.)

Die übliche Prüfungsweise ist die, daß man gleiche Mengen von jeder Probe mit dem gleichen Volumen Wasser kocht, erkalten läßt und nach dem Grade der Steifheit des Kleisters die Qualität der Stärke beurteilt. Verf. hat sich bemüht, diese Prüfung so zu gestalten, daß das Resultat sich zahlenmäßig ausdrücken läßt. Nach verschiedenen Mißerfolgen ist er dazu gelangt, die Stärken mit Hilfe von Natronlauge in kaltem Wasser zu lösen und die Viscosität dieser Lösungen zu messen. Zu dem Zwecke wird die abgewogene Stärke mit 230 cem Wasser in einen Meßkolben von 250 cem Inhalt gespült und geschüttelt, bis Suspension eingetreten ist. Dann läßt man schnell 15 cem einer 10%igen Natronlauge aus einer Bürette zulaufen, füllt mit Wasser zur Marke auf und schüttelt andauernd, bis die Lösung dick wird, was gewöhnlich ein paar Stunden dauert. Zweckmäßig läßt man die Lösung dann noch bis zum anderen Morgen stehen und kann dann im Redwoodschen Viscosimeter die Viscosität bestimmen.

Wr.

**T. Chrzaszcz. Das Vorkommen der Diastase, sowie ihr Verhalten bezüglich der stärkeverzuckernden und -lösenden Kraft.** (Wochenschr. f. Brauerei **25**, 105. 15./2. 1908. Dublany bei Lemberg.)

Verf. teilt vorläufig aus seinen Untersuchungen folgendes mit. 1. In allen Pflanzen, bei welchen man die stärkeverzuckernden Eigenschaften beobachtet, findet man auch die stärkelösende Kraft. 2. Die Intensität der stärkelösenden Eigenschaften ist der verzuckernden Kraft proportional, und diese wieder von der Pflanzenart abhängig. 3. Die günstigste Temperatur der Wirkung der Diastase ist ganz gleich, gleichgültig, ob diese aus ruhenden oder keimenden Samen stammt. 4. Das Verhalten der sog. Translokations- und Sekretionsdiastase ist ganz gleich; es liegt also kein Grund vor, diese beiden zu unterscheiden. 5. Die günstigste Temperatur

der stärkelösenden Kraft liegt zwischen 60 und 65°. 6. Die Diastase wird bei Gegenwart von Stärke erst beim Kochen vernichtet. 7. Die verzuckernde Kraft unterliegt der Vernichtung bei derselben Temperatur wie die verflüssigende Kraft. 8. Überall wo man die stärkelösende Kraft konstatiert, findet man auch die verzuckernde Kraft. 9. Die stärkelösende und verzuckernde Kraft kommt demselben Enzym zu, der Diastase. 10. Die äußeren Einflüsse haben große Wirkung auf das Verhalten der Diastase. 11. Als Untersuchungsobjekte dienten Gerste, Hafer, Roggen, Weizen, Mais, Bohnen, Hirse, Kartoffeln, Kreen, Rüben, sowie auch die aus ersteren erhaltenen Malze. *H. Will.*

**Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke.** (Nr. 199 753. Kl. 89k. Vom 8./7. 1906 ab. *Stolle & Kopke* in Rumburg, Böhmen.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß man der Stärke entweder ein Perborat trocken beimischt, wobei bei dem zum Gebrauch stattfindenden Aufkochen die Stärkelösung entsteht, oder daß man die Stärke bei Temperaturen bis zu 40° mit Lösungen der Perborate einige Stunden behandelt, darauf abfiltriert, auswäscht und trocknet. —

Während die bisherigen Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mit Hilfe von Oxydationsmitteln viel Zeit und besondere Apparate erfordern und ein Auswaschen der Stärke und ein Trocknen nötig machen, verläuft das vorliegende Verfahren sehr schnell; der sich bei der Reaktion bildende Borax kann ohne Nachteil in der Stärkelösung verbleiben. *Kn.*

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

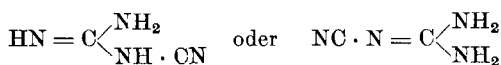
**Verfahren zur Herstellung von Cyangas und Cyanverbindungen.** (Nr. 199 973. Kl. 12k. Vom 6./6. 1906 ab. Dr. Georg Erlwein in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Cyangas und Cyanverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Stickstoff oder Gemische von Stickstoff mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff, oder von Stickstoff mit Kohlenoxyd und Wasserstoff durch flüssiges Eisen leitet, welches durch aufgeschichteten Koks oder andere Kohlenarten mit Kohlenstoff gesättigt erhalten wird. —

Man kann bei dem Verfahren Temperaturen erreichen, die bei Hochöfen nicht in Betracht kommen, und erhält infolgedessen weit höhere Ausbeuten an Cyan. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift beschrieben. *Kn.*

**Franz Pohl. Zur Kenntnis des Dicyandiamids.** (J. prakt. Chem. N. F. **77**, 533 [1908]; Auszug aus der Dissertation des Verf., Dresden 1905.)

Die Annahme, Dicyandiamid sei Cyanguanidin



findet durch die Untersuchungen des Verf. erneut Bestätigung. *Kaseltz.*

**P. Hoering und F. Baum. Notiz über die chlorierende Wirkung des  $\text{PCl}_5$  und die Einwirkung von**

**$\text{SOCl}_2$  auf Carbonylverbindungen.** (Berl. Berichte **41**, 1914—1918. 13./6. [25./5. 1908.] Berlin, Dr. Hoerings Privatlab.)

Bei der Einwirkung von wenigstens 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  auf 1 Mol. Isosafrol erhielten Verf. ohne weitere Behandlung des Produkts einen bei 140—141° schmelzenden Körper, vielleicht das Diisosaftol von Angeli und Mole.  $\text{PCl}_5$ , in gleicher Weise auf im Kern di- oder tribromiertes Isosafrol einwirkend, lieferte Dichloradditionsprodukte, in denen beide Cl-Atome sich an die seitenständige Doppelbindung angelagert hatten. Gegen kochendes Wasser waren die Körper beständig und verloren beim Kochen mit Na-Alkoholat nur 1 At. Cl; mit Acetanhydrid und Na-Acetat dagegen entstand z. B. aus Tribromisosaftoldichlorid ein Monochloracetoxyderivat, das mit alkoholischem KOH unter weiterem Cl-Verlust Tribromisosaftoloxylid ergab. Bei obiger Reaktion fand neben der Addition des Cl an die Seitenkette auch eine Einwirkung auf die  $\text{O}_2\text{CH}_2$ -Gruppe statt, die die glatte Aufarbeitung erschwerte.  $\text{SOCl}_2$  und Piperonal ergaben Piperonylchlorid, dieses mit 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  Dichlorpiperonylchlorid, im Vakuum destillierbar und bisher nicht rein dargestellt — Verbindungen, die auch direkt mit  $\text{PCl}_5$  zu erhalten waren. Versuche, andere Aldehyde (aliphatische wie aromatische) und Ketone mit  $\text{SOCl}_2$  in Chloride überzuführen, hatten nur teilweise Erfolg. *Rochussen.*

**Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg. Acetylentetrachlorid und seine Derivate.** (Chem.-Ztg. **32**, 529 [30./5. 1908].)

Eine Erwiderung gegen die Ausführungen der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron<sup>1)</sup> bezüglich der technischen Verwendbarkeit der von dem Konsortium für elektrochemische Industrie in den Handel gebrachten neuen Lösungsmittel<sup>2)</sup>. *Kaseltz.*

**Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.** (Nr. 199 618. Kl. 12o. Vom 15./9. 1904 ab. [Heyden].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, darin bestehend, daß man auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen eines Aldehyds und Zinkstaub oder Eisen schweflige Säure bis zum Verschwinden der Metalle, d. h. die äquimolekulare Menge, einwirken läßt. —

Bei der bisher bekannten Darstellung von Aldehydhydrosulfitverbindungen wurde von festem Natriumhydrosulfit ausgegangen, dessen Darstellung bekanntlich technisch schwierig ist, oder es wurde eine Aldehydbisulfitverbindung mit Zinkstaub und Schwefelsäure oder dgl. reduziert (engl. Patent 5867/1903), wobei allerdings keine Isolierung des Hydrosulfits, dafür aber eine Trennung der Aldehydhydrosulfitverbindung von anderen Salzen durch Aussalzen nötig war, wobei Verluste und Verunreinigungen nicht zu vermeiden waren. Nach vorliegendem Verfahren erhält man dagegen

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **32**, 256 (1908).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 1095 (1907); diese Z. **21**, 1088 (1908).

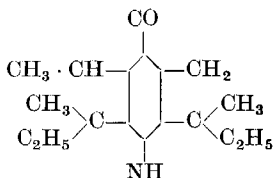


direkt ein reines Produkt, und zwar je nach der verwendeten Wassermenge in fester oder in Pastenform. *Kn.*

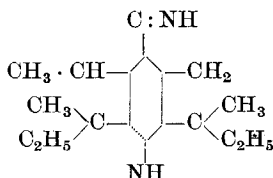
**Verfahren zur Darstellung basischer Verbindungen aus Methyläthylketon.** (Nr. 200 203. Kl. 12p. Vom 22./5. 1906 ab. Dr. Wilhelm Traube in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung basischer Verbindungen aus Methyläthylketon, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylketon erhältlichen Basen mit Säuren in Gegenwart von Alkoholen behandelt.

Während Aceton selbst mit Ammoniak bei längerem Stehen Kondensationsprodukte bildet, tun dies die homologen Ketone unter den gleichen Bedingungen nicht. Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt die Darstellung einer dem Triacetonamin vergleichbaren Base, die wahrscheinlich die Konstitution



hat. Ihre Bildung ist umso überraschender, als bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton gerade das Triacetonamin nur in sehr geringer Menge entsteht. Von dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylketon nach Archiv der Pharmazie (243, 294, 295 u. 393, 394 [1905]) erhältlichen Produkt unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß es nur halb soviel Stickstoff, dafür aber ein Atom Sauerstoff enthält. Das ältere Produkt dürfte die Formel

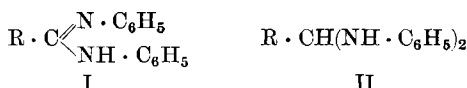


haben, und das neue daraus durch Hydrolyse entstanden sein. Das neue Produkt soll zur Darstellung pharmazeutischer Präparate verwendet werden.

*Kn.*

**G. Merling. Über die Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde.** (Börl. Berichte 41, 2064—2066. 29./6. [4./6.] 1908. Miltitz, Lab. von Schimmel & Co.)

Zur Darstellung von Aldehyden führte Verf. die Säuren über ihre Chloride, Anilide in die Phenylimidechloride über, aus denen mit Anilin Diphenylamidine (I) entstanden. Letztere wurden in alkoholischer Lösung mit Na reduziert und gaben hierbei Diphenylmethyldiamine (II):



die, mit Säuren hydrolysiert, unter Anilinabspaltung Aldehyde lieferten. Die Methode diente speziell zur Gewinnung von hydroaromatischen Aldehyden, so der verschiedenen ungesättigten Cyclocitrone aus

den entsprechenden Cyclogeraniansäuren, wobei Ausbeuten von 50—80% beobachtet wurden. Benzaldehyd wurde nur in einer Ausbeute von 20 bis (Skita) 30% erhalten. Als Nebenprodukte traten Basen der Form  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  auf.

*Rochussen.*

**H. Staudinger. Umwandlungen der Carbonsäuren in ihre Aldehyde.** (Ebendort, 2217—2219. 29./6. [15./6.] 1908. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

Die noch in den Anfängen stehenden, durch die Ankündigung vorstehender Arbeit hiermit veröffentlichten Versuche zielten dahin, aus den Säurechloriden Grignardverbindungen darzustellen, die mit Wasser unter Austritt von  $\text{ClMgOH}$  Aldehyde geben sollten. Doch war diese Reaktion nicht bei den Säurechloriden, wohl aber bei den Imidechloriden durchführbar, und zwar, da die meisten aliphatischen Imidechloride unbeständig sind, bis jetzt nur bei Benzanilidimidechlorid. Man löst dasselbe in Äther + Essigester, fügt etwas J, dann das Mg hinzu; Ausbeute an Benzaldehyd 40—45%. Andere Imidechloride, die mit Mg reagierten, gaben keine Aldehyde.

*Rochussen.*

**Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure aus cellulosehaltigen Materialien.** (Nr. 199 583. Kl. 12o.

Vom 2./6. 1906 ab. Dr. Albert Droste in München.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure aus cellulosehaltigen Materialien, gekennzeichnet durch die Oxydation der letzteren in soda- oder ätzalkalischer Lösung vom spez. Gew. 1,04 bis 1,1 mit Permanganaten oder Manganaten. —

Durch das Verfahren wird eine weitergehende Oxydation der zunächst gebildeten Oxalsäure zu Kohlensäure vermieden, wie sie sonst bei Anwendung alkalischen Permanganats eintritt. Es beruht dies darauf, daß man bei niedrigerer Temperatur arbeiten kann. Man erhält Ausbeuten, die noch besser sind als bei der Verschmelzung cellulosehaltiger Materialien mit Ätzkali, und außerdem verläuft die Reaktion viel ruhiger und gleichmäßiger.

*Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Diformin (Ameisensäureglycerinester).** (Nr. 199 873. Kl. 12o.

Vom 6./1. 1907 ab. Nitritfabrik A.-G. in Cöpenick bei Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Diformin (Ameisensäureglycerinester), dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin mit hochprozentiger Ameisensäure erhitzt. —

Bei der Darstellung von Ameisensäureglycerinester aus Glycerin und Oxalsäure und ähnlichen Verfahren erhält man Gemische, die nur schwer zu zerlegen sind. Nach vorliegendem Verfahren erhält man das Diformin glatt und schnell als einheitlichen Körper. Das bei der Kondensation freiwerdende Wasser und die überschüssige Ameisensäure werden gleichzeitig abdestilliert. Die Verwendung der Ameisensäure als Kondensationsmittel bildet das Wesen des Verfahrens. Das Produkt soll als Ersatz für Acetin, z. B. in der Druckerei, sowie als Ersatz für Ameisensäure benutzt werden.

*Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Methylcitronensäure.** (Nr. 197 345. Kl. 12o. Vom 1./5. 1906

ab. [By]. Zusatz zum Patente 193 767 vom 18./2. 1906<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 193 767 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Methylen citronensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Citronensäure deren Salze mit Methylensulfat, Methylendiäacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit Trioxymethylen in Gegenwart von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt. —

Die Salze werden mit den Methylenierungsmitteln in theoretischen Verhältnissen behandelt, um eine quantitative Umsetzung zu erzielen. Die Methylenierungsmittel sind auch hier solche, die keine Gelegenheit zur Bildung von Wasser geben und daher keine Umkehr der Reaktion möglich machen. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Thioverbindungen aus aliphatischen Aldehyden, Natriumthiosulfat und Säure.** (Nr. 199 757. Kl. 12o. Vom 11./4. 1907 ab. Dr. Ludwig Vanino in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Thioverbindungen aus aliphatischen Aldehyden, Natriumthiosulfat und Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in konz. wässriger Lösung durchführt. —

Formaldehyd liefert beim Erwärmen mit Natriumthiosulfat in verd. Lösung mit Salzsäure in geringer Ausbeute Trithioformaldehyd. Nach vorliegendem Verfahren dagegen erhält man in der Kälte glatt den geschwefelten Aldehyd. *Kn.*

**Felix Ehrlich. Über eine Synthese des Isoleucins.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 58, 528—533. Juni 1908. Berlin.)

Verf. ist zu einer einfachen, ergiebigen Darstellungsmethode des Isoleucins mittels Synthese gelangt. Aus sekundärem Butyljodid und Natriummalonsäureester wurde Butylmalonsäureester dargestellt, welcher durch Verseifung Butylmalonsäure liefert. Letztere wurde nach der von E. Fischer für Benzylmalonsäure angegebenen Vorschrift bromiert, die entstandene sekundäre Butyl- $\alpha$ -brommalonsäure durch Destillation im Vakuum unter Kohlensäureabspaltung in  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylpropionsäure (inaktive  $\alpha$ -Bromcapronsäure) übergeführt und diese durch Ammoniak in  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylpropionsäure (inaktives Isoleucin) umgewandelt. Die Substanz stimmt in allen ihren Eigenschaften, abgesehen von der Inaktivität, mit dem Isoleucin überein, löst sich wie dieses, im Gegensatz zum racemischen Leucin, ziemlich leicht in Wasser und bildet ein in Wasser und Methylalkohol lösliches Kupfersalz. Über die Spaltung mittels Hefe wird demnächst berichtet werden. *pr.*

**F. W. Semmler. Weitere Mitteilungen über die Santalole.** (Berl. Berichte 41, 1488—1493. 9./5. [26./4.] 1908. Berlin, I. Chem. Lab. d. Univ.)

Bei der Ozonoxydation von Santalol entstehen Eksantalol und Eksantalensäure, die aber beide unreinigt sind durch Oxydationsprodukte des bicyclischen, doppelt ungesättigten  $\beta$ -Santalols. Zur Reindarstellung erstgenannter Körper wurde das

Reaktionsprodukt mit  $\text{NaHSO}_3$  behandelt. Unlöslich war eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$  (isomer mit Eksantalol), F. 157°; wahrscheinlich ein Oxyd. Aus der  $\text{NaHSO}_3$ -Verbindung wurde mit Soda im Dampfstrom Eksantalol freigemacht, das andere Konstanten aufwies als das früher dargestellte. Mit Na und  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  bildete sich Eksantalol, dessen Konstanten sich mit denen des aus der Säure nach Bouveault dargestellten Alkohols deckten, nur daß letzterer (wie die Säure) links-, ersterer rechtsdrehend war. Über das Oxim und Nitril wurde die Säure gewonnen, die mit Ameisensäure ein Lacton  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  F. 98—100°, gab. Aus dem HCl-Derivat der Säure wurden durch Reduktion Dihydrokörper, durch Wiederabspaltung der HCl bicyclische Körper dargestellt. *Rochussen.*

**Verfahren, um Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen.** (Nr. 199 690. Kl. 12q. Vom 1./4. 1906 ab. Dr. Albert Friedlaender in Berlin-Halensee.)

**Patentanspruch:** Verfahren, um wasserunlösliche oder schwer lösliche Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche außer einer Hydroxylgruppe noch weitere Gruppen enthalten, in Wasser löslich zu machen, darin bestehend, daß man sie mit wasserlöslichen, aromatischen Hydroxyldervaten, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, vermischt. —

Die bisher zum Löslichmachen von Hydroxyldervaten vorgeschlagenen Verfahren waren nur für einzelne Fälle anwendbar. Das vorliegende Verfahren dagegen ist allgemein brauchbar und hat noch den Vorzug, daß der Zusatz den gleichen chemischen Charakter, wie die zu lösenden Körper besitzt, so daß die chemische Natur des letzteren nicht beeinträchtigt wird. *Kn.*

**Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger Salzsäure aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der Säuren.** (Nr. 199 959. Kl. 12o. Vom 3./1. 1906 ab. Dr. Walther Miersch in Niedersiedlitz bei Dresden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger Salzsäure aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfurierungsgemisch ohne erheblichen Zusatz von Wasser mit dem Alkalichlorid erhitzt. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Ausscheidung von Sulfosäuren mittels Kochsalz fand eine Aussalzung statt. Es mußte also Wasser als Lösungsmittel und ein großer Überschuß von Kochsalz angewendet werden. Die Salzsäure wurde in stark wässriger Lösung erhalten, konnte also nicht gewerblich verwertet werden. Bei vorliegendem Verfahren erhält man dagegen die Salzsäure in Gasform, also unmittelbar verwertbar. Allerdings läßt sich die Umsetzung zu Sulfonat nicht quantitativ herbeiführen, dafür ist aber die weitere Verarbeitung leichter und vorteilhafter, weil eine beträchtliche Menge der Säure neutralisiert ist. Die Menge des Wasserzusatzes richtet sich danach, daß in dem Reaktions-

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 1093 (1908).

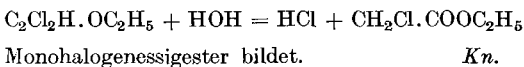
gemisch genügend Wasser vorhanden sein muß, damit sich Salzsäure bilden kann. Die Menge der Chloride ist so zu bemessen, daß sich möglichst viel Sulfonat oder Bisulfat bildet, andererseits möglichst alles Chlor in Salzsäure übergeht. Ein Überschuß an Chlorid ist nur dann unschädlich, wenn die erhaltene Masse nach dem Aussalzverfahren weiter verarbeitet werden soll. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von aromatischen Glycinen und Derivaten derselben.** (Nr. 199 624. Kl. 12g. Vom 13./1. 1907 ab. Georges Imbert und Konsortium für elektrotechnische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Glycinen und Derivaten derselben, dadurch gekennzeichnet, daß man Dihalogenvinyläther mit einem Überschuß von Anilin oder dessen Homologen bei Gegenwart von Wasser oder wässrigem Alkohol erhitzt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man statt eines Überschusses äquimolare Mengen des betreffenden Amins verwendet und während der Reaktion allmählich andere säurebindende Substanzen zusetzt. —

Bisher hat man aromatische Glycine durch Kondensation von Aminen mit Monohalogenessigsäurederivaten dargestellt. Bei dem Ersatz der letzteren durch Dihalogenvinyläther (franz. Pat. 375 167, engl. Pat. 5014/1907) nach vorliegendem Verfahren kann man annehmen, daß sich intermediär nach der Gleichung

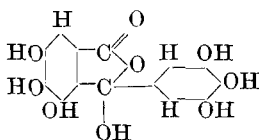


**Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.** (Nr. 199 619. Kl. 12o. Vom 31./12. 1905 ab. [Kalle].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf aromatische Nitro- oder Halogenverbindungen mit reaktionsfähigen Nitrogruppen bzw. Halogenatomen bei Gegenwart von Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln. —

Die Reaktion war nicht ohne weiteres voraussehen, weil man bei der bekannten Reaktionsfähigkeit der Halogen- und Nitroverbindungen gegenüber Alkali eher die Bildung von Phenolen hätte erwarten können. Auch hätte eine Reduktion der Nitrogruppe durch die alkalischen Thioglykolsäurelösungen eintreten können. *Kn.*

**J. Dekker. Über die Konstitutionsformel des Tannins.** (Berl. Berichte 39, 2497—2502 und 3784). Verf. erörtert die verschiedenen für das Tannin aufgestellten Konstitutionsformeln und glaubt, daß sich das Verhalten des Tannins am besten mit der Formel



erklären läßt.

*Schröder.*

**M. Nierenstein. Zur Konstitutionsfrage des Tannins II.** (Berl. Berichte 40, 916—918.)

Verf. hat aus Tannin zwei verschiedene Acetyl-derivate hergestellt; deren eines sich von der Digallussäure, das andere von dem das Drehungsvermögen des Tannins bedingenden Stoffe (vielleicht einer Oxyaurincarbonsäure) ableitet. *Schröder.*

**C. Glücksmann. Zur Kenntnis des Tannins.** (Collegium 1907, 282—284, 287—292, 294—308, 313—316, 321—339.)

Eine ausführliche kritische Besprechung der Arbeiten über das Tannin, soweit sie die Konstitution des Tannins, die Säurezahl und das Tannin als Gerbstoff behandeln. *Schröder.*

**Theodor Neumüller. Studien über die Substitutionsprodukte des p-Diamidodiphenylmethans und des p-Diamidodiphenyls.** (J. prakt. Chem. 77, 353 [1908].)

Verf. hat 4-4'-Diphenylmethandiglycin und dessen 3-3'-Dinitroderivat dargestellt, ferner die 3-Nitro-4'-Amidodiphenyl-4-oxaminsäure und deren Acetyl-derivat, und hat aus 4'-Amido-3-Nitrodiphenyl-4-oxaminsäure und aus 4'-Amido-3'-n-Nitrodiphenyl-4-oxaminsäure durch Verseifung mittels kochender 50%iger Schwefelsäure o-Nitrobenzidin erhalten. *P. Kraus.*

**Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.** (Nr. 199 844. Kl. 12p. Vom 14./2. 1907 ab. Emil Scheitlin in Altstetten bei Zürich.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach dem Verfahren des Patents 193 632 erhaltliche 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon mit Dimethylsulfat in der Wärme behandelt. —

Gegenüber der Methylierung des 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-aminopyrazolons hat das vorliegende Verfahren den Vorzug, daß das Ausgangsmaterial leicht und in reiner Form zugänglich ist. Außerdem erhält man nicht wie dort Nebenreaktionen (Bildung quarternärer Ammoniumverbindungen) und die Reaktion verläuft sehr gleichmäßig. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von α-Bromisovalerianylchinin.** (Nr. 200 063. Kl. 12p. Vom 27./4. 1907 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von α-Bromisovalerianylchinin, darin bestehend, daß man auf Chinin oder Chininsalze α-Bromisovalerianylbromid oder α-Bromisovalerianylchlorid einwirken läßt. —

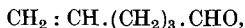
Das Produkt besitzt wertvolle therapeutische Eigenschaften und hat sich besonders als Keuchhustenmittel nützlich erwiesen. Das α-Bromisovalerianylbromid ist lange bekannt (Berl. Berichte 30, 2318 [1897]), das Chlorid ist in der Patentschrift 185 962 beschrieben. *Kn.*

**Roland A. Earp. Unlösliche Gelatine.** (Collegium 1907, 379—382.)

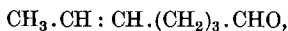
Gelatine, welche in heißem Wasser aufgelöst und durch Hitze sterilisiert worden ist, verändert bei mehrtägigem Stehen ihre Eigenschaften insofern, als sie in kaltem Wasser unlöslich wird, besonders aber auch durch Verminderung der fällenden Wirkung gegen Gerbstoffe. *Schröder.*

**Giacomo Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen.** (Berl. Berichte **41**, 1071—1080. und 1928—1935. 11./4. und 13./6. [Februar und 25./5.] 1908. Bologna.)

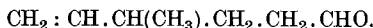
Im Anschluß an die Spaltung des Menthons in wässrig-alkoholischer Lösung unter dem Einfluß des Lichtes wurde das Verhalten einfacher Ringketone untersucht. Cyclohexanon gab als erstes Produkt 8,2% Capronsäure, ferner Hexenaldehyd



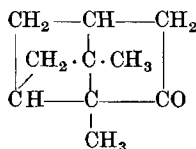
o-Methylcyclohexanon gab in gleicher Weise n-Heptylsäure und Heptenaldehyd



m-Methylhexanon 1% einer Säure, in der die Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe noch nicht bestimmt wurde, keinen Aldehyd; p-Methylhexanon 6,3%  $\gamma$ -Methylcapronsäure und den Aldehyd



Über den Einfluß, den zugesetztes Chlorophyll auf die Spaltung der Ketone ausübte, wurde festgestellt, daß bei Aceton, Cyclohexanon und Menthon die Hydrolyse verlangsamt wurde. Von ungesättigten Ringketonen wurden Dihydrocarvon und Carvon untersucht. Beide verhielten sich völlig verschieden, indem nur ersteres normal reagierte. Aus Dihydrocarvon wurde eine bei 135—137° (12 mm) und 254,5° (758 mm) siedende Säure isoliert, ein dickes, nach Fettsäuren riechendes Öl der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , also ungesättigt. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lagerte sich die Säure zu einem isomeren Lacton, Kp. 264°, um. Weiter entstand bei der Belichtung ein Aldehyd, der aber nicht als solcher isoliert wurde, sondern durch die entsprechende Hydroxamsäure hindurch in das korrespondierende ungesättigte Lacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  umgelagert wurde; Kp. 266—267°. Hier war also die Reaktion genau wie in früheren Fällen unter Bildung einer gesättigten Säure und eines ungesättigten Aldehyds verlaufen. Beim Carvon wurde neben sehr geringen, vernachlässigten Mengen Säure viel (34—68%) Harz gebildet, wahrscheinlich nicht durch Polymerisation, sondern vielleicht durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion, da das Harz sauerstoffreicher war als das Carvon. In den flüchtigen Anteilen wurde durch Fraktionieren und Behandlung mit  $\text{NaHSO}_3$  ein fester, nach Campher riechender, mit Carvon isomerer Körper herausgearbeitet; F. 100°, Kp. 206,5°; Oxim, F. 126 bis 128°; Semicarbazon, F. 239°. Ausbeute aus 450 g Carvon 12 g des festen Körpers, ferner 23 g seines Semicarbazons = 16 g der Substanz. Mit allem Vorbehalt wird für den neuen Körper die Formel



aufgestellt. In geringer Menge (3 g) wurde ein nach Rosen riechendes Öl, Kp. 218—223°, Formel zwischen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  liegend, nachgewiesen, das nicht näher definiert wurde. *Rockussen.*

## II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst. Zur Frage der Uniformfarbe und -färbung.** (Z. f. Farbenind. **7**, 127 [1908].)

Nachdem vergleichende Versuche ergeben haben, daß Grau und Khaki im Gelände noch am schwersten sichtbar sind (als nächste Farbe folgt dunkelblau) haben die Armeebekleidungen der verschiedenen Länder eine dementsprechende Änderung erfahren. Verf. weist auf die Schwierigkeit der Herstellung von graugrünen Tönen im Großbetriebe hin, die jetzt schon zur Bevorzugung einfacher grauer und graublauer Melangen in der Wollfärberei führt. Für die Baumwollfärbungen werden mit Kupfervitriol nachbehandelte Thiogenfarbstoffkombinationen empfohlen, denen aber zum Teil noch die nötige Echtheit mangelt. Verf. wünscht, durch ihre Mitteilung eine Anregung zur Lösung dieser Fragen zu geben. *P. Kraiss.*

**Verfahren zum Beizen von Wolle.** (Nr. 198 946. Kl. 8m. Vom 5./10. 1906 ab. Zusatz zum Patente 189 662 vom 1./4. 1906<sup>1)</sup>. Dr. Ferdinand Blumenthal und Dr. Josef Wolff jr. in Biebrich a. Rh.)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 189 662 zum Beizen von Wolle, gekennzeichnet durch den Ersatz der bei der Gallussäurefabrikation erhaltenen Abfallaugen durch die von den Gerbstoffen auf andere Weise befreiten Laugen. —

Die erhaltenen von Gerbstoffen befreiten Laugen fixieren ebenso, wie die nach dem Hauptpatent verwendeten, Chrom und Tonerde auf der Faser. Der Gerbstoff wird durch Behandlung mit Ammoniak in Gallaminsäure übergeführt, neben welcher auch Gallussäure entsteht. Nach der Entfernung dieser beiden Säuren ist die Lauge verwendbar. Man kann den Gerbstoff auch mittels tierischer Haut entfernen. *Kn.*

**Paul Werder. Thioindigoschwarz R und Thioindigorot B in der Apparatfärberei.** (Färber-Ztg. [Lehne] **11**, 178 [1908].)

Als besonders geeignet bezeichnet Verf. die Apparate von Cohnen, Thies, Pornitz, Schubert, Wolf, sowohl für Kops- als für Kreuzspulen. Insbesondere für Rosa ergibt sich ein billigerer Preis als für im Garn gefärbtes Alizarinrosa. Während des Färbens muß der Luftzutritt möglichst ausgeschlossen werden. *Kraiss.*

**L. Ziegler. Zur bunten Illumination des Anilinschwarz.** (Färber-Ztg. [Lehne] **19**, 118 [1908].)

Verf. weist auf die von Wegelin, Tetaz & Co. in Mülhausen i. E. jüngst in den Handel gebrachten „ExpreFarben für Ätزشwarz“ hin, die in Rot, Rosa, Gelb, Blau und Grün hergestellt werden und sich sowohl unter glattem Anilinschwarz (Prudhomme) als auch unter überdrucktem Dampfschwarz verwenden lassen. Rezept und Muster illustrieren die Arbeitsweise. *P. Kraiss.*

**Verfahren zum Färben und Drucken vegetabilischer Fasern.** (Nr. 199 901. Kl. 8m. Vom 15./11. 1906 ab. [By].)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Fixieren der nach dem Verfahren des Patents 194 253 erhältlichen

<sup>1)</sup> Diese Z. **21**, 1265 (1908).

Anthracyridonimide auf der vegetabilischen Faser, darin bestehend, daß man die durch alkalische Reduktion dieser Produkte erhältlichen Leukoderivate auf der Faser fixiert und dann durch Oxydation die Farbstoffe entwickelt. —

Die Verwendbarkeit der Farbstoffe in der Küpe war nicht vorzusehen, weil die bisher als Küpenfarbstoffe bekannten Anthracenderivate ganz anders konstituiert sind, und die den vorliegenden Körpern chemisch am nächsten stehenden Produkte, nämlich die Dianthrachinonimide als Küpenfarbstoffe unverwendbar sind. Man erhält auf der vegetabilischen Faser blaue bis rote Nuancen von großer Klarheit und Echtheit. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung von reinen Weißätzen neben Azofarbenbuntätzen nach der Chromatätzmethode auf mit Indigo gefärbter, mit  $\beta$ -Naphthol grundierter Ware.** (Nr. 199 843. Kl. 8n. Vom 19./11. 1907 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von reinen Weißätzen neben Azofarbenbuntätzen nach der Chromatätzmethode auf mit Indigo gefärbter, mit  $\beta$ -Naphthol grundierter Ware, dadurch gekennzeichnet, daß den für Weiß bestimmten Ätzen solche Diazoverbindungen zugefügt werden, die mit  $\beta$ -Naphthol leicht lösliche Azofarben geben. —

Es war bisher nicht möglich, bei Indigoätzartikeln neben den Rohätzen bei der mit Naphthol präparierten Ware ein reines Weiß zu erhalten, weil das  $\beta$ -Naphthol durch die beim Säuern freiwerdende Chromsäure oxydiert wird, wodurch eine nichtwegwaschbare bräunliche Färbung entsteht. Dies wird bei vorliegendem Verfahren vermieden, bei welchem das Naphthol auf der Faser gebunden wird, und die entstandenen Azofarbstoffe beim Säuern und Waschen entfernt werden. Als Diazoverbindungen kommen diejenigen der Arylamino-sulfosäuren in Betracht, welche leicht lösliche Farbstoffe ergeben. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung besonders lichtechter Wollmelangen.** (Nr. 199 938. Kl. 8m. Vom 15./5. 1907 ab. [C].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung besonders lichtechter Wollmelangen, darin bestehend, daß zum Melieren mit dunklen Grundfarben helle Wollfärbungen benutzt werden, die mit farbigen Metalloxyden erhalten sind. —

Während bei der Benutzung weißer Wolle zur Herstellung von Wollmelangen die weiße Wolle zu klar hervortritt, und bei Benutzung schwach anfärbter Wolle diese selbst mit den echten Farbstoffen nur wenig lichtecht ist, erhält man nach vorliegendem Verfahren sehr echte Färbungen. Die Möglichkeit der Fixierung von Metalloxyden war zwar an sich bekannt, man hatte sie aber noch nicht zur Erzielung von Farbeffekten benutzt. Man kann auch die zunächst unter Benutzung von weißer Wolle hergestellten Stücke nachträglich mit Metalloxyden anfärben, doch sind die Resultate dann nicht so gleichmäßig, und außerdem müssen die dunklen Anteile mit entsprechend widerstandsfähigen Farbstoffen gefärbt sein. *Kn.*

**Verfahren zum Färben von Acetylcellulose.** (Nr. 199 559. Kl. 8m. Vom 19./2. 1907 ab. K n o l l & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Färben von Acetylcellulose mit Farbstoffen in wässriger Lösung,

darin bestehend, daß die Acetylcellulose vor dem Einbringen in die wässrigen Farbstofflösungen mit organischen Substanzen oder deren Lösungen in Wasser behandelt wird. —

Die Färbung der Acetylcellulose nach dem gewöhnlichen Verfahren war nicht möglich, weil das Material von Wasser nicht benetzt wurde. Dies wird durch die vorliegende Behandlung ermöglicht, besonders dann, wenn wässrige Lösungen organischer Substanzen benutzt werden. Besonders zweckmäßig sind wässrige Alkohole, aber auch Körper, welche in Wasser wenig löslich sind, wie z. B. Anilin oder Äther, ferner auch Seifenlösungen. *Kn.*

**Rich. Schwarz. Das Abziehen und Färben von Hadern.** (Färber-Ztg. [Lehne] 11, 174 [1908].)

Aus den Hadern werden drei Kunstwollsorten gewonnen: Mungo, Shoddy und Extrakt. Die beiden ersteren werden nach dem Sortieren sofort gefärbt, der Extrakt aber wird zuerst carbonisiert. Sind die Hadern zu dunkel, dann müssen sie vor dem Färben „abgezogen“ werden, was mit Schwefelsäure, Bichromat und Schwefelsäure, in einzelnen Fällen auch mit Oxalsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Hydrosulfit geschieht. Die Färbungen sind vorwiegend Schwarz, Blau und Braun. *P. Kraiss.*

**Von der Appretur farbiger Baumwollstoffe.** (Appret.-Ztg. 1908, 133.)

Eine offenbar von einem der Chemie fernstehenden Praktiker verfaßte Zusammenstellung von Füllmassen für die Appretur, in denen Bittersalz die Hauptrolle spielt, aber auch Glaubersalz und Chlormagnesium empfohlen werden. In dieser Form werden dem Publikum Tonnen auf Tonnen wertloses Geschmier als „Baumwolle“ verkauft. *P. Kraiss.*

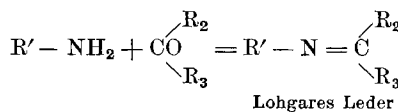
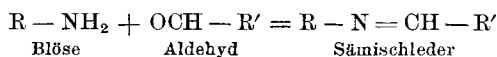
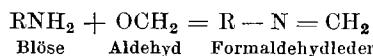
## II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holz-konservierung.

**Ferdinand K. Kopecky. Die Wissenschaft der Lederbereitung.** (Collegium 1907, 273—279.)

*Schröder.*

**M. Nierenstein. Zum Chemismus der Lederbildung.** (Chem.-Ztg. 31, 584.)

Entsprechend der vom Verf. schon früher begründeten Auffassung, daß der Carboxylgruppe bei der Lederbildung die Funktion eines Tannophors zukommt, und sich den Schiffischen Basen analoge Stoffe bilden, glaubt der Verf., folgende Umsetzungen bei der Lederbildung annehmen zu müssen:



Der bei der Sämischgerbung angenommene Aldehyd würde sich aus den ungesättigten Säuren des Trans durch Spaltung unter Anteilnahme von Wasser bilden. Die Ermittlung der Doppelbindungen, d. h.

der Jodzahl, ist demnach ein wertvolles Hilfsmittel zur Bewertung des Trans für die Sämischerberei.

*Schröder.*

**W. Fahrion. Zum Chemismus der Lederbildung.** (Chem.-Ztg. 31, 748—749.)

Verf. verteidigt seine Auffassung, daß bei der Trangerbung die ungesättigten Fettsäuren durch den Luftsauerstoff in Peroxyde übergeführt werden, und sucht die Nierensteinsche Auffassung, die in der Trangerbung ein Analogon der Formaldehydgerbung sieht, zu widerlegen und zu beweisen, daß auch die Formaldehydgerbung auf der Bildung eines Peroxyds beruht.

*Schröder.*

**Alan A. Claflin. Betrachtungen über die Theorie des Gerbvorganges.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 2, 457—465.)

*Schröder.*

**M. Nierenstein. Gerbmaterien und Lederbereitung in Jamaika.** (Collegium 1907, 420—422.)

*Schröder.*

**H. Garner Bennett und C. D. Wilkinson. Zur Analyse der Gerbmaterien. Der Säuregehalt der Gerbbrühen. Teil I.** (Collegium 1907, 441 bis 447.)

Verf. haben die verschiedenen Methoden zur Säurebestimmung in Gerbbrühen nachgeprüft und die Procter'sche Kalkwassermethode brauchbar gefunden, während das Holzkohleverfahren von Simand, die Chininmethode von Hoppenstedt, die Gelatinefällungsmethode von Koch und die Magnesiamethode von Kohnstein und Simand weniger zu empfehlen sind. Zur Trennung der Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure von den übrigen in Gerbbrühen enthaltenen Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure, Borsäure und Kohlensäure) hat sich das Bleioxyd als geeignet erwiesen, welches nur die letzteren niederschlägt, so daß die ersteren im Filtrat, nachdem zuvor das Blei durch die gerade ausreichende Menge Schwefelsäure ausgefällt ist, durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge bestimmt werden können.

*Schröder.*

**W. H. Teas. Extraktionsapparate für Gerbmaterien.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 1, 274 bis 279.)

*Schröder.*

**A. F. Diehl. Anteuchte- und Mischapparat für fein gemahlene Gerbmaterien.** (Chem.-Ztg. 31, 782.)

*Schröder.*

**Johannes Päßler. Welche Farbe erteilen die verschiedenen pflanzlichen Gerbmaterien dem Leder?** (Günthers Gerber-Ztg. 1907, Nr. 260 bis 262. 30./10. 1907.)

Um die Färbungen, welche die verschiedenen Gerbmaterien dem Leder erteilen, genau zu studieren, hat der Verf. Rindsnarbenspalstücke mit den wichtigeren Gerbstoffen gegerbt und die Farbe des gewonnenen Leders sowohl direkt nach der Gerbung als auch nach 2 Monate langer Aufbewahrung im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht und im direkten Sonnenlicht mittels des Lovibondschen Tintometers gemessen. Das hellste Leder liefern Würfelgambir, Sumach, Sumachextrakt und Algarobilla. Das dunkelste und roteste Leder gibt Mangrovenrinde, die übrigen Gerbmaterien ordnen sich von hell nach dunkel etwa in folgender Reihenfolge: Myrobalanen, Valonea, Knopperrn, kaltlösl. Quebrachoextrakt, Dividivi, Fichtenrinde, Eichenholzextrakt, Trillo, Eichenrinde, Quebrachoextrakt, regulär und geklärt, Mimosenrinde, Kastanienholz-

extrakt, Malletrinde, Fichtenlohextrakt und Quebrachoextrakt. Die mit Sumach, Sumachextrakt und Gambir gegerbten Leder verändern auch am Licht ihren Farbenton am wenigsten, dann folgen Valonea, Trillo, Knopperrn, Eichenholzextrakt und Kastanienholzextrakt; stärker dunkeln Algarobilla und Dividivi, sehr stark Eichenrinde, Fichtenrinde und Fichtenlohextrakt. Bei Mimosenrinde, Malletrinde, Quebrachoholz- und -extrakt tritt außer der intensiveren Färbung auch eine ausgesprochene Rotfärbung ein.

*Schröder.*

**Das Entfetten von Leder und Fellen.** (Ledermarkt 29. 6./7. 1907.)

Das Entfetten von Leder und Fellen mittels flüchtiger Lösungsmittel, wie Benzin (Kp. 80—110°), Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ist der Verwendung ätzender und kohlensaurer Alkalien vorzuziehen, da Ätzalkalien nachteilig auf die Felle und die daran sitzende Wolle einwirken. Ein möglichst vollständiges Entfetten ist im Interesse des Gerbprozesses und des Färbens der Leder sehr wesentlich, besonders bei den bis zu 30% Fett enthaltenden Seehundfellen. Die Entfettungskosten betragen einschließlich des Verlustes an Lösungsmittel etwa 3,5 Pf pro Fell. Bei gut arbeitenden Kondensationseinrichtungen, welche auch der Rentabilität wegen erforderlich sind, sind gesundheitliche Schädigungen der Arbeiter oder Feuersgefahr nicht zu befürchten. Tetrachlorkohlenstoff verdient wegen seines großen Fettlösungsvermögens, der Nichtbrennbarkeit, der geringen spez. Wärme und geringen Verdunstung den übrigen Lösungsmitteln gegenüber den Vorzug.

*Schröder.*

**Neues Verfahren zum Weichen von trockenen Calcuttabäuten und Kipsen.** (Günthers Gerber-Ztg. 1907, Nr. 203.)

*Schröder.*

**L. Manstetten. Einfluß der Schwellung auf die Gerbung bei lohgarem Leder.** (Günthers Gerber-Ztg. 1907, Nr. 225. 19./9.)

Gut geschwellte Blößen nehmen im Vergleich zu nicht geschwellten Blößen größere Mengen Gerbstoff auf, und ergeben deshalb ein höheres Lederrendement. Indessen erfolgt die Aufnahme des Gerbstoffs entgegen den bisher vertretenen Ansichten langsamer als bei nicht geschwellten Blößen.

*Schröder.*

**Ferdinand K. Kopecky. Chemische Kontrolle des Weichprozesses von Häuten und Fellen, die zur Gerbung gelangen sollen.** (Collegium 1907, 241—243.)

Die Menge der Ammoniumsalze, welche bei dem Weichprozeß in Lösung gehen, sind von der temporären Härte des verwendeten Wassers abhängig; letztere kann durch Titration mit  $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure und Methylorange bestimmt werden. Die Ammoniumsalze rühren von der durch Bakterientätigkeit zerstörten Hautsubstanz her, und da sie einen Verlust an Hautsubstanz bedeuten, so ist auf eine möglichst geringe Bakterientätigkeit während des Weichprozesses, ev. unter Zuhilfenahme von antiseptischen Mitteln hinzuwirken.

*Schröder.*

**Rowland A. Earp. Über die direkte Bestimmung der in Äscher- und Gerbebrühen gelösten Hautsubstanz.** (Collegium 1907, 412—414.)

Die in Gerbebrühen gelöste Hautsubstanz wird durch Ausfällen mit Bleiacetat und Ermittlung des Stickstoffgehalts des gut ausgewaschenen Nieder-

schlags bestimmt. Aus Äscherbrühen wird die gelöste Hautsubstanz mittels Chromalaun niedergeschlagen und der Stickstoffgehalt dieses Niederschlags bestimmt. *Schröder.*

**A. W. Hoppenstedt. Eine neue und genaue Methode zur Bestimmung der freien Säure in Gerbbrühen.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 1, 192—193.)

Das Verfahren gründet sich auf die Ausfällung der Gerbstoffe durch Chinin und nachfolgende Titration der Säuren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. *Schröder.*

**A. W. Hoppenstedt. Die Bestimmung des Säuregehalts von Gerbbrühen.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 2, 301—304.)

Das zu diesem Zweck ernannte Komitee schlägt den amerikanischen Lederchemikern die Chininmethode von Hoppenstedt (vgl. R. 1842) als offizielle Methode zur Ermittlung des Gehalts an freien Säuren in Gerbbrühen vor. *Schröder.*

**L. Manstetten. Über die Entfärbung dunkler Gerbbrühen mit schwefelsaurer Tonerde oder Alaun.** (Günthers Gerber-Ztg. 1907, Nr. 57.)

Die zum Entfärben dunkler Gerbbrühen erforderliche Menge von Aluminiumsulfat oder Alaun ist durch besondere Versuche zu ermitteln. Am besten eignet sich wegen seiner großen Löslichkeit Natronalaun, der unter gutem Umrühren in die Brühe eingestreut werden kann, während Aluminiumsulfat zuvor zu lösen ist; die Brühe ist alsdann durch Filtration oder Absetzenlassen zu klären. Mehr als 2 kg Alaun pro Kubikmeter Brühe ist auch bei stark gefärbten Brühen nicht zu verwenden, da nicht nur die Farbstoffe, sondern auch wichtige Nichtgerbstoffe niedergeschlagen werden; außerdem hat das Aluminiumsulfat selbst gerbende Wirkung. *Schröder.*

**Simon C. Hennic. Über das Bleichen von Sohlleder.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 1, 272—274.) *Schröder.*

**F. P. Veitch und T. C. Trescot. Die Bestimmung des Stickstoffs im Leder.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 2, 221—223.)

Die Resultate, welche Verf. bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts von Sohlleder nach dem Verfahren von Kjeldahl und nach dem von Gunnin erhalten hat, sprechen dafür, daß beide Verfahren, wenn genügend Schwefelsäure verwendet und genügend lange (4 Stunden) gekocht wird, befriedigende Werte liefern. Etwaige Abweichungen werden hauptsächlich durch ungleichmäßige Probenentnahme bedingt. *Schröder.*

**Paul Kauschke. Über die Entsäuerung des Chromleders.** (Collegium 1907, 354—355 und 357 bis 365.) *Schröder.*

**H. R. Procter und Douglas McCandlish. Die Analyse von Einbadchrombrühen.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 458—459.)

Verf. geben einen kritischen Überblick über die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Chromgehaltes von Einbadflüssigkeiten. *Schröder.*

**W. Appellius und R. Schall. Über ein Verfahren zur Basizitätsbestimmung in Chrombrühen und Chromextrakten.** (Günthers Gerber-Ztg 1907, Nr. 152—153.)

Das Verfahren beruht darauf, daß von Gemischen, welche aus Alkalisulfaten, Alkalichloriden und Chromsulfat bestehen, nur die an das Chrom ge-

bundene Säure aus kohlensaurem Kalk eine entsprechende Kohlensäuremenge freizumachen vermag, während die an die Alkalien gebundene Säure dies nicht vermag. Die entwickelte Kohlensäure wird in Natronkalkröhren aufgefangen und gewogen. *Schröder.*

**Arthur Weinschenk. Die Naphthole als Gerbstoffkomponenten und die Naphtholleder.** (Chem.-Ztg. 31, 549—550.)

Verf. ist es gelungen, mittels  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol und Aldehyden (Formaldehyd) entweder durch gleichzeitig oder durch nacheinander erfolgende Einwirkung dieser Stoffe auf tierische Haut Leder zu erzeugen, das selbst von Kennern nicht von vegetabilischem Leder zu unterscheiden ist. Die  $\alpha$ -Naphtholleder sind schön weich, etwa ebenso fest wie lohgares Leder, in frischem Zustande ungefärbt und werden am Licht braun. Die  $\beta$ -Naphtholleder sind gleichfalls sehr haltbar und von gelber, wenig nachdunkelnder Farbe. Das Färben solcher Leder gestaltet sich besonders leicht, z. B. kann  $\beta$ -Naphtholleder mittels diazotiertem p-Nitranilin prachtvoll türkischrot gefärbt werden. *Schröder.*

**Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.** (Nr. 197 874. Kl. 39b. Vom 24./6. 1904 ab. Hugo K. a. r. l. e in Seckenheim bei Mannheim.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Kunstleder, dadurch gekennzeichnet, daß Balata, welche durch Kochen in Wasser vorbereitet und nach dem Auswalzen in dünne Schichten mit Hilfe eines Lösungsmittels in der Wärme zu einer dickflüssigen Masse hergerichtet ist, als Bindemittel zwischen Vliese aus Pflanzenfasern eingebracht und mit diesen zusammen, die Vliese von innen nach außen durchdringend, durch Pressen innig verbunden wird. —

Das Produkt zeigt eine völlig lederähnliche Beschaffenheit und hat dieselbe Geschmeidigkeit und Zähigkeit wie natürliches Leder. Die Geschmeidigkeit beruht auf der Vorbehandlung der Balata mit siedendem Wasser, während ein Waschen in gewöhnlicher Art nicht genügt. Man kann das Produkt färben, beizen und auch einer Art Gerbmethode unterziehen. Durch alle diese Eigenschaften ist es vor dem aus mit Guttapercha und Kautschuklösungen getränktem Gewebe hergestellten Kunstleder ausgezeichnet, weil bei letzterem die Gewebenatur immer noch erkennbar bleibt, und auch die gummiartige Beschaffenheit sich bemerkbar macht. Ähnliches gilt für die mittels Balata in Verbindung mit Geweben hergestellten Lederersatzprodukte, während die vorliegende Verwendung eines faserigen Vlieses diese Übelstände vermeidet. *Kn.*

**Verfahren zum Konservieren von in den Erdboden eingebauten imprägnierten oder nicht imprägnierten Holzteilen.** (Nr. 197 972. Kl. 38b. Vom 28./4. 1907 ab. Wilhelm Br. a. s. e in Friedrichshagen b. Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Konservieren von in den Erdboden eingebauten, imprägnierten Holzteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man das gut ausgetrocknete Holz, nachdem es wiederholt mit heißem, carbolsäurehaltigem Teeröl angestrichen ist, mit einem Schutzmantel aus einer Masse versieht, die durch inniges Verrühren des bei der Destillation von Steinkohlenteer bis zu etwa 230°

erhaltenen Rückstandes oder ähnlicher Kohlenwasserstoffe enthaltender Produkte mit Magnesia-zement erhalten wird, und schließlich den noch heißen Schutzmantel in bekannter Weise mit einer Lage imprägnierter Dachpappe überzieht. —

Die so behandelten Hölzer widerstehen im Boden und insbesondere auch in der Übergangszone der Zersetzung sehr gut, weil das Zudringen von Feuchtigkeit zu dem Holz dauernd verhindert wird, insbesondere auch die Hölzer gegen den Wechsel zwischen Feuchtigkeit und Trockenheit geschützt werden. W.

**Imprägnieren von Holz mit teerölhaltigen Gasen.** (Braunkohlenindustrie 6, 219. 1907.)

An Stelle des bisher üblichen Verfahrens der Imprägnation von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Grubenhölzern usw. mittels flüssigen Teeröls verwendet die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. ein patentiertes Verfahren an, welches die gleiche antiseptische Wirkung mit viel geringeren Mengen von Teeröl und entsprechend geringeren Kosten dadurch erzielt, daß stark teerölhaltige Gase, die namentlich bei der Holz- und Torfdestillation, in Kokereien und Leuchtgasfabriken gewonnen werden, auf die in großen Behältern befindlichen Hölzer bei 50—90° einwirken. Der Gehalt

der Gase an Teeröl kann durch Verdampfen oder Zerstäuben flüssigen Teeröls erhöht werden.

Schröder.

**Eric Drabble und Maximilian Nierenstein. Die Rolle der Phenole, der Gerbsäuren und der Oxybenzoesäuren bei der Korkbildung.** (Collegium 1907, 149—184.)

Kondensationsprodukte, welche sich ähnlich wie Korksubstanz verhalten (Unlöslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung und Löslichkeit in Kalilauge) werden durch Einwirkung von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure auf Gemische von Formaldehyd und Phenol, Tannin oder Oxybenzoesäure erhalten. Aus dem Kondensationsprodukt der Gallussäure wird beim Reduzieren mit Zinkstaub Diphenylmethan gebildet. In der Pflanze sind Tannin und Oxybenzoesäure in Verbindung mit dem Kork vorhanden. Aus dem Kork läßt sich Gallussäure und ein dem künstlichen Kondensationsprodukt ähnlicher Stoff isolieren, der durch Zinkstaub gleichfalls in Diphenylmethan übergeführt wird. Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Tannin und Oxybenzoesäure werden wahrscheinlich in der Pflanze gebildet und an den Wandungen der Korkzellen abgelagert. Schröder.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

**Spiritus und Sprit i. J. 1907.** Nach dem Jahresbericht der Firma Alexi Hirsch (Inh. Julius Höndorf) in Magdeburg ergab die Kartoffelernte von 1907 im deutschen Reiche nach den statistischen Ermittlungen eine Gesamtmenge von 45 538 299 t bei 6,4% Erkrankung gegen 42 936 702 t bei 3,9% im Vorjahre.

Die verzögerte Eröffnung des Brennbetriebs sowie der verstärkte Verbrauch an Kartoffeln zur Herstellung der schnell in landwirtschaftlichen Kreisen beliebt gewordenen Kartoffelflocken nötigte zu größerem Angreifen der Spiritusvorräte, die Ende September nur noch eine Bestandszahl von 509 654 hl unter steueramtlicher Kontrolle aufwiesen (gegen 774 908 hl i. V. bei etwa 300 000 hl außerhalb der Kontrolle), so daß Knappheit in Rohware eintrat. Die Preise für Kartoffeln stiegen unter dem Einfluß der hohen Getreidepreise derartig, daß auch die Stärkefabriken sich auf eine kleine Kampagne beschränken mußten. Die stark zusammengeschrunpften Spirituslager veranlaßten die Zentrale im Oktober zur sprunghaften Erhöhung der Spritpreise um 4 M, und im November um weitere 6 M per hl, während sie den Abschlagspreis für die Brenner, der bis Mitte Oktober nur 40 M, Basis Berlin, betrug, auf 45 M und vom 25./11. ab auf 48 M erhöhte. Am 20./10. trat die regierungsseitig angeordnete Herabsetzung der Rückvergütung auf ausgeführten und denaturierten Spiritus ein, welche indes keinen Einfluß auf Preis des letzteren ausübte; er wurde unverändert von der Zentrale auf 20 Pf für Motorzwecke und auf 28 und 30 Pf für Flaschenspiritus gehalten. Der Verbrauch hat sich auch im verflossenen Betriebsjahre gut weiter entwickelt.

Nach Bekanntgabe der Zentrale sind im Betriebsjahre 1906/07 105 Mill. Liter vollständig denaturiert gegen 94 Mill. i. V., und ebenso zeigte die unvollständige Denaturierung eine mäßige Besserung.

Die 1906 beschlossene Produktionsbindung der Zentrale auf 82% beschränkte die Gesamterzeugung im Betriebsjahre Oktober 1906 bis September 1907 auf 3 836 614 hl gegen 4 378 464 hl im Vorjahre. Der Jahresverbrauch zu Trinkzwecken stieg im letzten Betriebsjahre auf 2 439 720 hl gegen 2 265 669 hl i. V. und 2 209 154 hl i. J. 1904/05, auch der Export zeigte die steigende Jahresmenge von 215 619 hl (168 260 hl; 4259 hl). Italien und Rußland mußten infolge Mißernte im eigenen Lande deutschen Sprit beziehen.

Kartoffelspiritus ergab eine der vorjährigen um 541 850 hl nachstehende Erzeugung, welche am Schlusse des Betriebsjahres stark verminderte Bestände zurückließ. Die Verkaufspreise der Zentrale für Magdeburg hielten sich vom Januar bis gegen Ende September auf anfänglich 51,30 M für Primasprit und 49,80 M für Rohspiritus, kurzer Lieferung; mit dem monatlichen Zuschlage von 40 Pf per hl für Lagerung ergab sich bis gegen Ende September eine Steigerung bis auf 54,50 M für Primasprit und 53 M für Rohspiritus. Noch im September veranlaßten die ungünstigen Berichte aus Ost-, Westpreußen und Pommern eine Erhöhung der Verkaufspreise auf 56,30 M (54,80 M) unter gänzlicher Einstellung von Terminanbietungen. Der Verkaufspreis wurde ab 16./10. auf 60,30 (58,30 M) und ab 20./11. auf 66,30 (64,80 M) erhöht, welche Notierungen bis Ende Dezember unverändert blieben.

Melassespiritus wurde infolge der