

## Referate.

### I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

**Arthur A. Noyes und Roger D. Gale.** Ein System für die Qualitative Analyse der gewöhnlichen Elemente. V. Entdeckung der Säurebestandteile. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6. bis 2./7. 1908; nach Science 28, 220.)

Verff. scheiden in dem beschriebenen Verfahren alle flüchtigen Säuren von den basischen Bestandteilen durch Destillation des Stoffes mit einer Mischung von 10 ccm 85%iger Phosphorsäure und 20 ccm Wasser ab. Das Destillat wird in zwei gleiche Teile geschieden; der zuerst übergehende Teil, welcher die schwächeren und flüchtigeren Säuren  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2S$ , HCN,  $HNO_2$ , sowie freie Halogene enthält, wird in Bariumhydroxydösung aufgefangen; der zweite Teil, welcher die stärkeren oder weniger flüchtigen Säuren HCl, HBr, HJ, HSCN, HF und  $HNO_3$  enthält, in Wasser. Durch Zusatz von Kupfer und Fortsetzung der Destillation des Stoffes mit der konz. Phosphorsäure werden Sulfate zu schwefliger Säure reduziert, die als drittes Destillat in Wasser aufgefangen und mit Bariumchlorid und Bromwasser bestimmt wird. Borsäure wird durch Sieden eines besonderen Teils des Stoffes mit Methylalkohol und Schwefelsäure abdestilliert und das alkoholische Destillat wird durch Zusatz von Salzsäure und Curcumalösung geprüft.

D.

**J. S. Goldbaum und E. F. Smith.** Die Scheidung der Alkalimetalle auf elektrolytischem Wege. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 220.)

Verff. haben mit Hilfe einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Silberanode nicht nur das Chlorid der alkalischen Erd- und Alkalimetalle analysiert, sondern auch Ammoniumhaloide quantitativ bestimmt. Die Zersetzungswerte von Rubidium- und Cäsiumhaloiden sind festgestellt und Natrium ist von Ammonium-Kalium-Rubidium und -Cäsium abgeschieden worden, ebenso Kalium von Cäsium und Rubidium, und Rubidium von Cäsium, wobei die dafür erforderliche Zeit erheblich verringert worden ist. Die Ergebnisse sind außerordentlich genau. Gegenwärtig beschäftigen sich Verff. mit den Lithiumhaloiden.

D.

**Josef Zehenter.** Über neuere Methoden der organischen Elementaranalyse. (Separatabdruck aus dem Programm der K. K. Oberrealschule in Innsbruck. Innsbruck, Wagnersche Universitätsbuchdruckerei 1908.)

Der Verf. gibt auf 25 Seiten eine Übersicht über die neueren Verfahren der Elementaranalyse und spricht dann an der Hand eines großen Analysenmaterials die verschiedenen Modifikationen des Dennstedtschen Verfahrens (das „Langsamverfahren“, die Schnellverfahren). Nachdem auch Kritik und Vorschläge zur Verbesserung des Verfahrens aus der Literatur zusammengestellt sind, gibt der Verf. auf Grund seiner eigenen eingehenden Erfahrungen sein Urteil über die Dennstedtsche Methode dahin ab, daß Ersparnis an Gas, an Glas-

röhren, des üblichen teuren Verbrennungsofens, Schnelligkeit und Möglichkeit der Mitbestimmung von Schwefel und Halogen als Vorteile des Verfahrens anzusehen sind, denen als Nachteil die notwendigere größere Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit, die Notwendigkeit verschiedener Behandlung der Verbindungen je nach Flüchtigkeit und Zersetzungsfähigkeit, sowie außerordentlich genauen Arbeitens gegenüberstehen. Der Verf. erblickt alles in allem in der Dennstedtschen Methode einen wesentlichen Vorteil gegenüber früheren Verfahren.

Schwalbe.

**Atherton Seidell.** Methode für die Bestimmung von Salicylaten. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 190—191.)

Beim Suchen nach einer Reaktion, auf welche sich eine quantitative Bestimmungsmethode für das Salicylsäureradikal gründen läßt, hat Verf. gefunden, daß bei der Einwirkung von Brom auf eine konz. Salzsäurelösung von Salicylsäure sich Dibromsalicylsäure (Schmelzpunkt 220°) bildet, und daß in Gegenwart von verhältnismäßig kleinen Mengen  $H_2O$  und bei 80—90° die Reaktion in quantitativer, wenn auch ziemlich langsamer Weise vor sich geht. Die darauf gegründete Methode ist folgende. 2—3 g des Salicylats werden in 100 ccm Wasser aufgelöst, und von der Lösung werden 3—5 ccm mit dem 10—20fachen Volumen von konz. Salzsäure in einer mit einem Glasstopfen verschlossenen Flasche vermischt. n/5 Kaliumbromatlösung wird sodann der Lösung so lange langsam zugesetzt, bis eine beständige blaßgelbe Farbe erhalten wird, worauf die Lösung erwärmt und geschüttelt wird, bis die Farbe verschwindet. Man setzt darauf mehr Bromat zu und erwärmt und schüttelt abermals, und dieses Zusetzen von Bromat mit darauffolgendem Erwärmen und Schütteln wird fortgesetzt, bis man eine Temperatur von 80—90° erreicht und die durch 2 oder 3 Tropfen Bromat hervorgebrachte, blaßgelbe Farbe sich mindestens 15 Minuten lang erhält. 4 Atome Brom werden für 1 Molekel Salicylsäure gebraucht. Die Reaktion ist langsam und erfordert Geduld, doch lassen sich bei sorgfältigem Arbeiten zufriedenstellende Resultate erzielen.

D.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**Verfahren zur Herstellung haltbarer, chlorfreier Ester und Salze von hochmolekularen Jodfettsäuren.** (Nr. 202 790. Kl. 12o. Vom 14./6. 1905 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung haltbarer, chlorfreier Ester und Salze von hochmolekularen Jodfettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Fette oder andere Ester hochmolekularer ungesättigter Säuren oder die entsprechenden Salze in Gegenwart von Jod und Wasser mit solchen Mitteln behandelt, die mit Jod und Wasser unterjodige Säure liefern. —

Die Herstellung von Jodfetten geschah bisher durch Einwirkung von Chlorjod auf Fette (Patent 96 495), was den Nachteil hatte, daß die Produkte

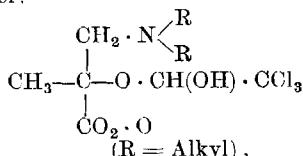
neben Jod das reizend wirkende Chlor enthielten. Die Herstellung chlорfreier Jodfette mittels Jodwasserstoff oder Jod bei Gegenwart von Wasser und reduzierenden Mitteln (Pat. 159 748) verläuft nicht glatt. Nach vorliegendem Verfahren dagegen erhält man glatt und mit quantitativer Ausbeute chlорfreie, therapeutisch gut verwendbare, haltbare Produkte.

Kn.

**Verfahren zur Darstellung von Chloraldialkylaminoxyisobuttersäurealkylestern.** (Nr. 203 643. Kl.

12q. Vom 5./7. 1907 ab. Les Etablissements Poulenç frères und Ernest Fourneau in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chloraldialkylaminoxyisobuttersäurealkylestern der Formel:



dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylaminoxyisobuttersäurealkylester mit Chloral behandelt. —

Die Produkte sind starke Hypnotica und besitzen dabei eine geringe Giftigkeit.

Kn.

**G. Frerichs. Indoform (Salicylsäuremethylenacetat?).**

(Apothekerztg. 23, 641—643. 2./9. 1908. Bonn.)

Das angebliche „Salicylsäuremethylenacetat, Indoform, der Chemischen Fabrik Fritz Schulz in Leipzig ist nach Verf. ein Gemisch von rund einem Drittel Salicylsäure und zwei Dritteln Acetylsalicylsäure und enthält außerdem gerade eben nachweisbare Spuren irgend einer Formaldehydverbindung, deren Zusammensetzung nicht zu ermitteln ist, und wahrscheinlich Spuren von Salicylsäuremethylester.

Fr.

**Ernst Schmidt. Über das Apomorphinhydrochlorid.**

(Apothekerztg. 23, 657—658. 9./9. 1908. Marburg.)

Die Entdecker des Apomorphins, wie auch die Arzneibücher der verschiedenen Kulturstaaten nennen das Hydrochlorid dieser Base wasserfrei. Verf. dagegen hat bereits früher, wie auch neuerdings wieder, Krystallwasser in der Höhe von 3,46—3,95% festgestellt. Diese Wassermenge steht weder mit der Formel  $2\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  noch mit der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  im Einklang. — Gleichzeitig bezeichnet Verf. als besonders typische Apomorphinhydrochloridreaktionen die folgenden: 1) Ein Tropfen 1 = 10 verd. Eisenchloridlösung färbt 10 ccm wässriger Apomorphinhydrochloridlösung (1 : 10 000) blau. — 2. Werden 10 ccm wässriger Apomorphinhydrochloridlösung (1 : 10 000) mit 1 ccm Chloroform versetzt und alsdann, nach Alkalisieren mit Natronlauge, sofort mit Luft geschüttelt, so nimmt die wässrige Flüssigkeit vorübergehend eine rotviolette, das Chloroform eine blaue Färbung an.

Fr.

**Abänderung des durch Patent 185 330 geschützten**

**Verfahrens zur Herstellung mit Sandelholzöl und mit Copavabalsam klar mischbarer Kawawurzelextrakte.** (Nr. 203 555. Kl. 30h. Vom 17./3. 1908 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin. Zusatz zum Patente 185 330 vom 24./2. 1906<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 185 330 geschützten Verfahrens zur Herstellung mit Sandelholzöl und mit Copavabalsam klar mischbarer Kawawurzelextrakte, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus der Kawawurzel mittels hochprozentigen Alkohols erhaltene Extrakt mit Äther auszieht. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß der wirksame Bestandteil des nach dem Hauptpatent hergestellten alkoholischen Extraks dessen in Äther löslicher Anteil ist. Durch die alleinige Verwendung der letzteren kann man die Menge des Medikaments verringern, also die Kapseln, die es umschließen, kleiner machen, und belastet die Verdauungsorgane nicht mit unnötigen und wirkungslosen Stoffen.

Kn.

**Verfahren zur Herstellung von abgetöteten, chemisch wenig veränderten Mikroorganismen in trockner Form.** (Nr. 202 406. Kl. 30h. Vom 1./5. 1907 ab. Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten b. Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von abgetöteten, chemisch wenig veränderten Mikroorganismen in trockener Form, dadurch gekennzeichnet, daß man die betreffenden Mikroorganismen nach erfolgter Plasmolyse oder in Aufschwemmung in ganz dünner Schicht über 100° liegenden Temperaturen behufs schneller Verdampfung der Feuchtigkeit aussetzt. —

Das Verfahren ermöglicht eine ganz kurze Erhitzung, bei welcher wichtige Bestandteile, insbesondere Lecithine, nicht wie bei der bisher zur Abtötung von Mikroorganismen benutzten längeren Erhitzung zerstört werden. Die Produkte können z. B. bei Hefe als lecithinreiches Nahrungsmittel oder als Ausgangsmaterial zur Darstellung gewisser therapeutischer und technischer Präparate dienen.

Kn.

**Verfahren zur Darstellung von chlorierten und gleichzeitig oxydierten Derivaten des Caseins.** (Nr. 202 791. Kl. 12p. Vom 7./12. 1906 ab. Knoll & C. o. in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von chlorierten und gleichzeitig oxydierten Derivaten des Caseins, dadurch gekennzeichnet, daß man auf in Alkali- oder Alkalicarbonatlösung gelöstes Casein. Alkalihypochlorite oder Chlor, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali bzw. bis zum Eintritt der sauren Reaktion, in der Kälte oder Wärme einwirken läßt und die so erhaltenen chlorierten Oxydationsprodukte aus der Reaktionsflüssigkeit mit Säuren ausfällt. —

Von den bekannten Chlorcaseinen, die durch Behandeln mit Chlor unter Neutralisierung der gebildeten Salzsäure (Patente 104 103, 118 606) oder durch Behandeln einer alkalischen mit Kaliumchlorat versetzten Caseinlösung mit Salzsäure bis zur Lösung des zunächst abgeschiedenen Kuchens, (Habermann & Ehrenfeld, Zeitschr. f. physiol. Chemie 32, 470 u. 471 [1901]) erhalten werden, sind die neuen Produkte in ihren Eigenschaften verschieden. Sie besitzen stark fäulnishemmende Eigenschaften und sollen als Antiseptica verwendet werden.

Kn.

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 1865 (1907).

## I. 6. Physiologische Chemie.

**W. E. Tottingham.** Der Zustand von Silicium in gewissen Pflanzen. (Transact. Amer. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 188.)

Vom Verff. ausgeführte Untersuchungen sprechen stark für das Vorhandensein von organischen Siliciumverbindungen in gewissen Pflanzen. Nasse Oxydation von 20%igen Essigsäure- und 95%igen Alkoholextrakten von grünen Gramineen, zumeist Gerste, hat die Anwesenheit von Siliciumverbindungen ergeben, die beim Verbrennen dieser Extrakte verloren gehen. Von der in dem Essigsäure-extrakt enthaltenen Gesamtmenge Si gingen 31,73% von der in dem Alkoholextrakt enthaltenen 18,42% verloren. Ferner hat Verff. Beweise für das Vorhandensein von Si als Bestandteil von flüchtigen Verbindungen in Pflanzen erhalten. Das Vakuumdestillat von 95%igem Alkoholextrakt von Gramineen enthielt 0,0123 g SiO<sub>2</sub>. Ein Luftstrom wurde über grüne Fruchthälften von Equisetum arvense, während sie bei 97° trockneten, geleitet und sodann durch ein Absorbiersystem gesaugt. Mittels Oxydation wurden 0,0023 g SiO<sub>2</sub> von der Wasserkondensation und 0,0039 g von der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Absorption ausgebracht. Die Resultate weisen auf das Vorhandensein von organischen und flüchtigen Siliciumverbindungen in Pflanzen hin und eröffnen ein Feld für weitere Untersuchungen über die Rolle, welche Silicium bei der Ernährung von Pflanzen spielt. D.

**E. B. Hart und E. V. McCollum.** Die Verwertung von anorganischem Phosphor durch Tiere. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 218.)

Die von den Verff. während zweier Jahre mit jungen Schweinen ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß anorganische Phosphate, wie Knochenasche, fein vermahlener Phosphatstein oder präcipitierter Calciumphosphat von diesen Tieren, wenn das ihnen gereichte Futter ungenügenden Phosphor enthielt, verwertet wurden. D.

**Graham Lusk.** Das Verhalten von Alanin im Stoffwechsel. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 218.)

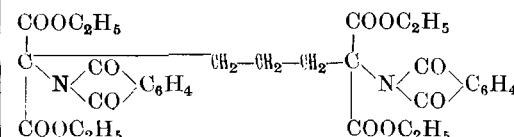
Einem Hund, der durch Injektion von Iphlorizin diabetisch gemacht worden war, wurden 20 g i-Alanin verabreicht, worauf der Zuckergehalt im Urin in einer Weise zunahm, die eine fast vollkommene (93%) Umwandlung des Alanins in Dextrose erkennen ließ. Dies stimmt mit früheren Beobachtungen von Mandel und Lusk überein, welche eine vollkommene Umwandlung von Milchsäure in Dextrose in dem Organismus dargetan haben. D.

**C. A. Alsberg und E. D. Clark.** Über ein Globulin der Eidotter des stachlichen Hundsfisches. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6. bis 2./7. 1908; nach Science 28, 218.)

Die Eidotter enthält kein typisches Vitellin, sondern an dessen Stelle ein Globulin, das frei von Phosphor und vielleicht auch von Eisen ist. D.

**S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen.** Studien über Aminosäuresynthesen. VIII. Diaminodcarbonsäuren und Oxyaminosäuren. (Z. physiol. Chem. 56, 250—304. 8./7. [29./5.] 1908. Carlsberg-Laboratorium.)

Verff. beschreiben, anschließend an die früher gegebene vorläufige Mitteilung (Z. physiol. Chem. 44, 451 [1905]), Verfahren zur Darstellung von  $\alpha, \alpha_1$ -Diamino adipinsäure und  $\alpha, \alpha_1$ -Diaminopimelinsäure. Durch Einwirkung von 1 Mol. Äthylen- bzw. Trimethylenbromid auf 2 Mol. Natriumphthalimidmalonester werden die entsprechenden Äthylen- bzw. Trimethylenphthalimidmalonester gebildet. Durch Behandlung der Trimethylenverbindung



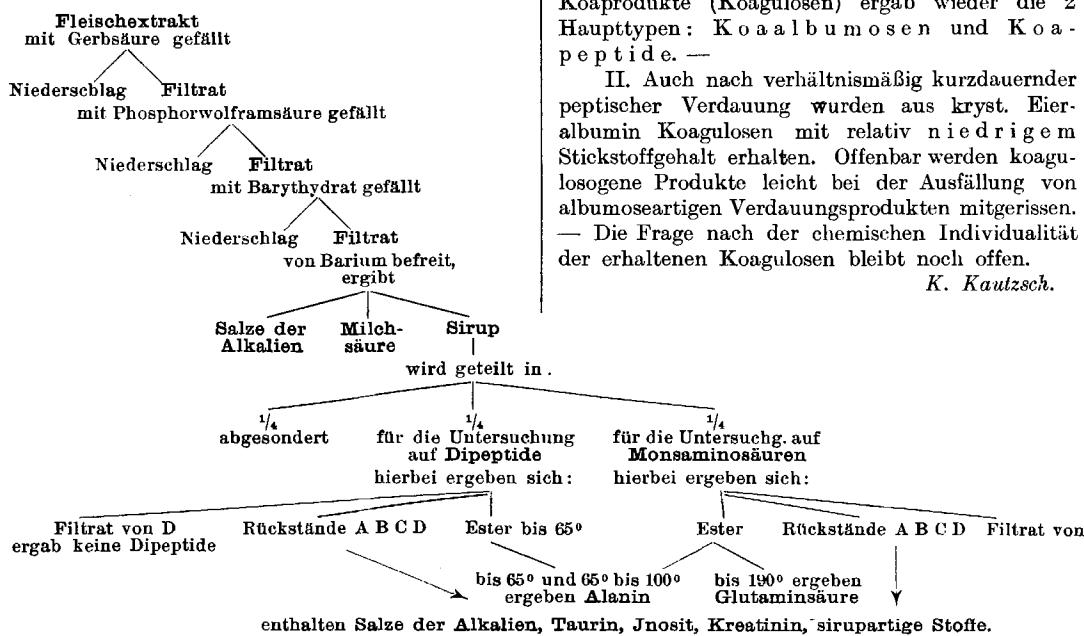
mit Barytlauge in der Wärme wird Alkohol abgespalten, und das Bariumsalz gibt dann beim Eindampfen mit Salzsäure Kohlensäure, Phthalsäure und die gewünschte  $\alpha, \alpha_1$ -Diaminopimelinsäure. Zur Darstellung der Diamino adipinsäure muß man die Äthylenphthaliminoäuremalonsäure im Vakuum 24 Stunden bei 100—105° erwärmen, den Rückstand mit Barytlauge erwärmen und mit konz. Salzsäure einengen. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen auf R-Diphthalaminsäuremalonsäure bezogen, ca. 90%. — Die entsprechenden R-Diphthalimidmalonester konnten dagegen nur in geringer Ausbeute erhalten werden (25% und darüber). — Bezüglich der Eigenschaften der Diaminodcarbonsäuren machen Verff. besonders darauf aufmerksam, daß die Glieder mit gerader Kohlenstoffzahl (wie C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>) in Wasser viel schwerer löslich sind als diejenigen mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen (wie C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>). —

II. Nach Meinung der Verff. sind die Oxyaminosäuren, die als natürliche Brückenglieder zwischen Proteinspaltprodukten, den einfachen Aminosäuren und den Hydrolyseproduktten der Kohlehydrate, den Monosacchariden, zu betrachten sind, durchaus keine so seltene Glieder des Proteinmoleküls. Zweifellos ist aber ihre Isolierung eine sehr schwierige. S. u. A. versuchen nun ein Trennungsverfahren auszuarbeiten, bei welchem z. B. nach Abtrennung von Lysin, Arginin, Histidin und darauf der einfachen Monoaminoäuren (nach E. Fischer), zunächst die basische Funktion der komplizierteren Aminosäuren durch Benzoylierung abgesättigt wird, und dann eine Trennung der erhaltenen Säuregemische vorgenommen werden kann. — Die Benzoylierung in alkalischer Lösung führt zu den leicht löslichen Monobenzoylaminoüberbindungen; in neutraler Lösung entstanden als Hauptprodukte die auch an der Oxygruppe benzoylierten, fast unlöslichen Dibenzoylsubstituenten. Werden diese Dibenzoylprodukte mit schwacher Natronlauge (1/20-n. NaOH) erwärmt, so wird nur der an die Oxygruppe gebundene Benzoylrest abgespalten. — Die Diaminodcarbonsäuren bilden beim Benzoylieren sowohl in ausgeprägt alkalischer als auch in fast neutraler Lösung leicht die in Wasser so gut wie unlöslichen Dibenzoylsubstituenten. Diese sowie die Benzoylverbindungen der einfachen Aminosäuren (z. B. die Hippursäure) werden durch

Erwärmung mit  $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge nicht oder nur sehr wenig zersetzt. *K. Kautzsch.*

**Karl Micko.** Über das Vorkommen von Monoamino-säuren im Fleischextrakt. (Z. physiol. Chem. 56, 180—211. 2./7. [14/5.] 1908. Staatliches Untersuchungsgamt für Lebensmittel in Graz.)

Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen: Durch Gerbsäure und dann durch Phosphorwolframsäure in saurer Lösung wurden von 100 Teilen des Gesamtstickstoffs des Fleischextraktes, der in 100 Teilen 9,7 Teile N enthielt, 16 Teile N als nicht gefällt wieder gefunden. In dem mit Phosphorwolframsäure nicht ausfällbaren Anteile konnten nur geringe, nicht als wesentliche Bestandteile zu betrachtende Mengen Monoamino-säuren isoliert werden. 100 Teile Fleischextrakt ergaben 0,23 g Alanin, 0,08 g Glutaminsäure und 0,20 g Taurin. In den nicht fällbaren Anteilen wurden ferner 0,36% Inositol, dann Milchsäure und Kreatinin, das ursprünglich als nicht fällbares Kreatin vorhanden war, aufgefunden. Dipeptide konnten bisher nicht erhalten werden. — Die Bernsteinsäure, die zweifellos im Fleischextrakt als solche vorkommt, betrachtet Verf. nicht als ein Fäulnisprodukt der Eiweißkörper, sondern als natürlichen Bestandteil des Fleischextraktes. — Der Gang der Untersuchung ist in folgender kurzen Übersicht angegeben:



**D. Lawrow.** Zur Kenntnis der Koagulosen. III. Mit-teilung. (Z. physiol. Chem. 56, 343—362. 28./7. [4/6.] 1908. Pharmakol. Institut der Universität Dorpat.)

I. Während Verf. früher als Ausgangsmaterial für seine Arbeiten über Koagulosen (Z. physiol. Chem. 25, 306) Pferdehämoglobin und Kuhcasein benutzte, hat er für vorliegende Arbeit nach Hopkins und Pinckus dargestelltes kristallisiertes Eiweißalbumin herangezogen. Die Krystalle wurden in heißem Wasser zur Gerinnung gebracht und mit

0,5%iger Schwefelsäure und künstlichem (vorher verdautem und dialysiertem) Magensaft bei 37—39° unter Chloroformzusatz 1 Monat der Verdauung ausgesetzt, wobei ca.  $\frac{1}{4}$  des Albumins gelöst blieb. Das Filtrat wurde mit 10%iger Phosphorwolframsäure ausgefällt. Aus dem Filtrate dieser 1. Fraktion wurde die Schwefelsäure mit Baryt entfernt und die Flüssigkeit bei ca. 40° bis auf 4,5 l eingeeignet und nach Ansäuern mit  $H_2SO_4$  wieder mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Es wurden 6 Fraktionen erhalten, die mit Baryt zerlegt wurden. Die so gewonnenen Lösungen der Verdauungsprodukte, von denen die erste am reichlichsten organische Bestandteile enthielt, wurden nun der näheren Untersuchung auf die Koagulosen unterworfen (vgl. im Original). Wie bei der oben angeführten Arbeit ergab es sich auch hier, daß durch die peptische Verdauung Produkte von mindestens 2 Haupttypen geliefert hatte: Verdauungsprodukte (Koagulosen) vom Typus der Albumosen-Substanzen der Fraktion 1- und solche anscheinend vom Typus der Polypeptide-Substanzen der Fraktionen 4—6. Fraktion 1 war nach schwachem Ansäuern und nach Konzentrieren, teils durch Fällen mit Alkohol (2mal) und hierauf mit Äther noch in Unterfraktionen aufgeteilt worden, welche dann der Einwirkung von Pepsinlösung Grubler unterworfen wurden. Auch die Untersuchung dieser Koaprodukte (Koagulosen) ergab wieder die 2 Haupttypen: *Koalbume* und *Koapeptide*. —

II. Auch nach verhältnismäßig kurzdauernder peptischer Verdauung wurden aus krystallisiertem Eiweißalbumin Koagulosen mit relativ niedrigem Stickstoffgehalt erhalten. Offenbar werden koagulosogene Produkte leicht bei der Ausfällung von albumoseartigen Verdauungsprodukten mitgerissen.

— Die Frage nach der chemischen Individualität der erhaltenen Koagulosen bleibt noch offen.

*K. Kautzsch.*

**Franz Rosenberger.** Ein Verfahren zum Nachweis von Inositol in tierischen Geweben und Flüssigkeiten. (Z. physiol. Chem. 56, 373—377. 28./7. [6/6.] 1908. Medizinische Universitätspoliklinik in Heidelberg.)

Verf. beschreibt ein Verfahren zur Untersuchung ganzer Tiere auf Inositol, das auf der Beständigkeit des Ringzuckers gegen Alkalien, Baryt und Salpetersäure beruht. — Die charakteristischen Reaktionen auf Inositzucker gelingen nur, wenn dieselbe ziemlich gereinigt vorliegt. Zur Reinigung ist dann be-

sonders auch Fällung des bereits annähernd gereinigten Inosits mittels Ätzbarit in methylalkoholischer Lösung zu empfehlen; gröbere Verunreinigungen werden vorteilhaft mit warmer Quecksilberchloridlösung entfernt. — In Kaninchen und Rindfleisch, unmittelbar nach der Schlachtung, findet sich kein Inosit; erst nach einigen Tagen wird derselbe aus der vorhandenen „inositogenen Substanz“ gebildet. Er ist dagegen neben letzterwähnter Vorstufe in menschlicher Placenta und in frischen Hühnereiern vorhanden; die Cyclose findet sich auch im Harn vom Menschen und Hunde.

K. Kautzsch.

**W. D. Richardson. Histologie von gefrorenem Rindfleisch und Geflügel.** (Transact. Amer. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 187.)

Histologische Untersuchungen von gefrorenem Rindfleisch und Geflügel während  $1\frac{1}{2}$  Jahren haben eine fortschreitende Änderung der Struktur der Muskelgewebe nicht nachgewiesen. Die kurze Zeit gefrorener Proben hatten dieselbe Struktur wie die lange Zeit gefrorenen. Wenn Muskelfasern gefrieren, so verändert sich das Wasser, welches sich bei  $-0,4^\circ$  als Eis abzuscheiden beginnt, außerhalb der Muskelfasern und, indem es sich mehr und mehr zwischen den Fasern ansammelt, läßt es diese kleiner als normal und von unregelmäßiger Form erscheinen. In vollkommen gefrorenen Proben (bei Temperaturen unterhalb  $-9^\circ$ ) sind die Eisflächen gewöhnlich größer als die Muskelfaserflächen sowohl im Quer- wie im Längsschnitt. Infolge davon ist es für Bakterien unmöglich, in gefrorenes Fleisch einzudringen. Gemäß den kryoskopischen Gesetzen muß die nach dem Ausfrieren von soviel Eis zurückbleibende Lösung sehr konzentriert sein; die bereits ausgeführten Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daß Mikroorganismen in einem derartigen Medium sich nicht vermehren und nicht tätig bleiben können. Andererseits ist es wahrscheinlich, daß künstlich unter solchen Umständen in Fleisch eingeführte Mikroorganismen ihre Lebensfähigkeit verlieren und sterben.

D.

**E. S. London und M. A. Werslowa. Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. XXIII. Mitteilung. Zur Frage über die Spaltung emulgierten Fette im Magendarmkanal des Hundes.** (Z. physiol. Chem. 56, 545—550. 23./8. [13./7.] 1908. St. Petersburg.)

Im Anschluß an die früher ausgeführte Untersuchung (London, Z. physiol. Chem.) über die Spaltung der Eigelbfette im Magen beim Pylorus-hund, verfolgen Verff. den Spaltungsgrad nun durch den ganzen Verdauungsstraktus, und zwar mittels eines Magenfistelhundes, eines Pylorus-, Duodenum-, Ileum- und Ileocöalfistelhundes. Die Ergebnisse ihrer Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Aufspaltung emulgierten Fette im Hundemagen beginnt bald nach der Verfütterung und steigt mit der Zeit der Verdauung — in sechs Stunden bis ca. 32% (Verhältnis der freien Fettsäuren zu den gesamten Fettsäuren). Die freien Fettsäuren im Magen verdanken ihre Herkunft einerseits der Magenlipase, andererseits auch dem rückfließenden Duodenalinhalten. Im oberen Abschnitte des Duodenums, noch vor Zusammentreffen mit dem Pancreassaaft aus der zweiten Papille, erleidet der Eier-

gelbmagengebrei eine weitere Spaltung (bis höchstens 41%) dank der Einwirkung der aus der ersten Papille abfließenden Säfte. Im Dünndarm erreicht der Prozentgehalt der abgespaltenen Fettsäuren das Maximum, und zwar steigt derselbe, abgesehen von den gebildeten Seifen, bis 95%. In den Dickdarm geht ein Brei mit einem Spaltungsgrad von höchstens 69% über. Merkwürdigerweise überragt der in das untere Ileum eintretende Brei das zugeführte Eiergelb um 20,5%, und der die Ileocöalklappe passierende Brei sogar nur 31,4%. Dieser Gewichtszuwachs wird hauptsächlich durch den reichlichen Zufluß des Darmsaftes bedingt, wie auch durch spezielle Versuche am Resorptionshund festgestellt wurde.

K. Kautzsch.

**E. S. London und E. Riwkind. Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. XXIV. Mitteilung. Zur Lehre der Zusammensetzung, Verdauung und Resorption der Tuberkelbazillen.** (Z. physiol. Chem. 56, 551—553. 25./8. [13./7.] 1908. Pathol. Labor. des K. Instit. für experimentelle Medizin. St. Petersburg.)

Nach Verf. Meinung ist es kaum zu bezweifeln, daß die Bakterien, die sich im Darmtraktus befinden, teilweise verdaut und resorbiert werden. Zur Verfolgung dieser Frage untersuchten sie das Verhalten von (teilweise) entwässerten und entfetteten Tuberkelbazillen (das Nebenprodukt bei der Tuberkulingewinnung) unter Zuhilfenahme von Fistelhunden. Sie kamen dabei zu folgenden Ergebnissen: Zunächst konnte festgestellt werden, daß die Eiweißstoffe, welche einen Bestandteil der Tuberkelbazillen bilden, sich den Eiweißstoffen mit mittlerem Diaminoäure gehalt nähern. (Monoaminoäuren wurden noch nicht bestimmt.) Ferner zeigte sich, daß die Tuberkelbazillen in den oberen Schichten des Magendarmtraktus verdaut und auf der ganzen Länge des Darmkanals resorbiert werden. (Im Filterrückstand des Ileocöalfistelhundes wurde weniger Stickstoff als in demjenigen des Ileumhundes gefunden.) Im unteren Ileum fand kaum mehr eine Verdauung statt. Der beobachtete Stickstoffzuwachs kann augenscheinlich durch die Darmsaftexkretion im unteren Ileum erklärt werden.)

K. Kautzsch.

**J. Habermann und R. Ehrentfeld. Zur Kenntnis des Zigarettenrauches.** (Z. physiol. Chem. 56, 363—372. 28./7. [5./6.] 1908. Labor. für allgemeine u. analytische Chemie der K. K. techn. Hochschule in Brünn.)

Die Fortsetzung der Arbeiten über Untersuchungen des Zigarren-, Zigaretten- und Pfeifenrauches (Z. physiol. Chem. 40, 148) führte zu folgenden Ergebnissen:

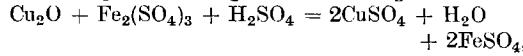
Der Schwefelgehalt im angesaugten Rauch der gewöhnlichen österreichischen Zigarettenarten und Spezialitäten beträgt im Durchschnitt 0,015 bis 0,02% des Gewichtes der lufttrockenen Zigarre. Für den Ammoniakgehalt des angesaugten Rauches kann kein Durchschnittswert angegeben werden; es wurde 0% bis 0,72% (bei Portoricos) festgestellt. Der Nicotingehalt der Spezialitäten ist sehr gering: 1,03% und 1,52%, im Rauche nur bis 0,15%. Auffallend ist es, daß die Spezialitäten trotz dieses geringen Nicotingehaltes als schwere Sorten empfunden werden. Vielleicht besteht das

als Nicotin angesehene Produkt aus einer ungleichen Mischung mehrerer Stoffe. In den unverrauchten Stumpfen letzterer Sorten wurde eine stark vermehrte Anhäufung von Stickstoffbasen nachgewiesen; diese Erscheinung steht mit dem Eiweißgehalt des betreffenden Tabaks im engsten Zusammenhang. — Im Gehalt an Feuchtigkeit und Asche weisen die Spezialitäten gegenüber den gewöhnlichen Zigarren keinen wesentlichen Unterschied auf: Asche ca. 23%, Feuchtigkeit ca. 6 bis 7,6%. (Das Verrauchen wurde mittels eines Aspirators, der intermittierendes Rauchen gestattete, vorgenommen.)

K. Kautzsch.

**Casimir Funk.** Über den Wert der zur Bestimmung des Harnzuckers verwendbaren Methoden. (Z. physiol. Chemie 56, 507—511. 25./8. 12./7.] 1908. Chem. Labor. der inneren Abteilung des Städt. Krankenhauses in Wiesbaden.)

Verf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen: Auf Grund des Unterschiedes zwischen den polarimetrischen Werten und den nach Bang erhaltenen titrimetrischen darf auf Vorhandensein einer neuen linksdrehenden unbekannten Substanz im Diabetikerharn nicht geschlossen werden. (Vgl. Borchart, Z. physiol. Chem. 54, 241!). Bei Anwendung der Bertrand'schen Methode (Bll. Soc. chim. 35, 1285 [1906].) stimmen die Werte ausreichend überein. In Fällen von Acidose wird der Unterschied zwischen den zwei Werten durch den Gehalt an  $\beta$ -Oxybuttersäure allein bedingt. — Die Bertrand'sche Zuckertitrationsmethode, die, wie Verf. kurz skizziert, darauf beruht, daß die zuckerhaltige Flüssigkeit 3 Minuten mit Fehling'scher Lösung gekocht, der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Niederschlag (auf Asbestfilter filtriert) in eine Lösung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, und daß dann das, entsprechend folgender Gleichung



entstandene Ferrosulfat mit einer auf Ammoniumoxalat eingestellten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert wird, ist wegen ihrer Genauigkeit auch für Harnzuckerbestimmungen zu empfehlen. Die Bang'sche Titrationsmethode ist wohl für reine Zuckerlösungen brauchbar, kann dagegen aber nicht für exakte Harnzuckeranalysen Anwendung finden, denn sie bestimmt die Gesamtreduktion des Harns und liefert daher zu hohe Werte.

K. Kautzsch.

**Theophil Holobut.** Über Arnolds Harnreaktion mit Nitroprussidnatrium. (Z. physiol. Chem. 56, 117—125. 2./7. [28./4.] 1908. Institut für allgemeine u. experiment. Pathologie der Universität Lemberg.)

Nach Arnold (Z. physiol. Chem. 49, [1906]) gibt der Harn solcher Personen, die Fleischspeisen zu sich genommen haben, mittels 1 Tropfen einer 4%igen Nitroprussidnatriumlösung (für 10—20 ccm Harn) einigen Kubikzentimetern einer 5%igen Kali- oder Natronlauge bzw. mit Ammoniak charakteristische violette, rote und gelbe Färbungen, welch erstere mit einem Überschuß von Essigsäure blaue und dann gelbe Färbung annehmen. Verf. prüft nun, ob diese Reaktion wirklich nur nach Einnahme von Fleischspeisen eintritt. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen lauten dahin, daß nicht nur nach Fleischeinnahme die Reaktion auftritt, sondern daß die Färbungen

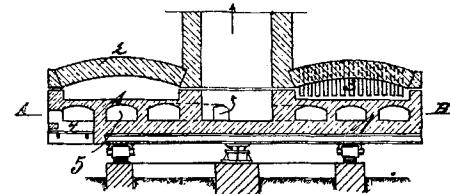
überhaupt nach Aufnahme stark eiweißhaltiger — gekochter, gebratener oder überhaupt durch hohe Temperaturgrade veränderter — Nahrung zu beobachten sind und zwar am intensivsten nach Fleischgenuss. Vielleicht stellen die Eiweißkörper die Muttersubstanz der betreffenden Farbstoffe dar. — Von praktischem Standpunkte betrachtet, gibt also die Arnold'sche Probe die Möglichkeit, sich leicht und schnell über die Art der Ernährung von Personen — d. h. von gesunden Individuen — im allgemeinen zu orientieren.

K. Kautzsch.

## II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

**Röstofen mit drehbarer, die Feuerungen und Feuerzeuge tragender Herdsohle.** (Nr. 202 377. Kl. 40a. Vom 14./11. 1905 ab. A.-G. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen in Aachen.)

**Patentansprüche:** 1. Röstofen mit drehbarer, die Feuerungen und Feuerzeuge tragender Herdsohle, dadurch gekennzeichnet, daß die Feuer türen



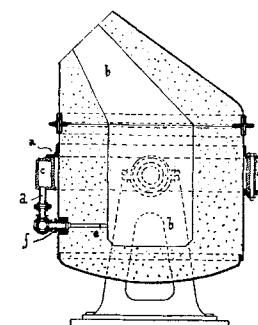
aufnehmende äußere Wand sich mit dem Herde dreht.

2. Röstofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feuerungen mit der Herdsohle abnehmbar verbunden sind, und daß sich die Leitungen für die Feuergase verstehen oder verlegen lassen.

Durch den Ofen soll ein bequemes Bedienen der Feuerung und eine geeignete gleichmäßige Erhitzung ohne Anhalten des Ofens ermöglicht werden.

W.

**Konverter mit leicht auswechselbarer Birne für seitliche Luftzuführung.** (Nr. 202 359. Kl. 18b. Vom 1./7. 1907 ab. Franz Niedhausen in Charlottenburg.)



**Patentanspruch:** Konverter mit leicht auswechselbarer Birne für seitliche Luftzuführung, dadurch

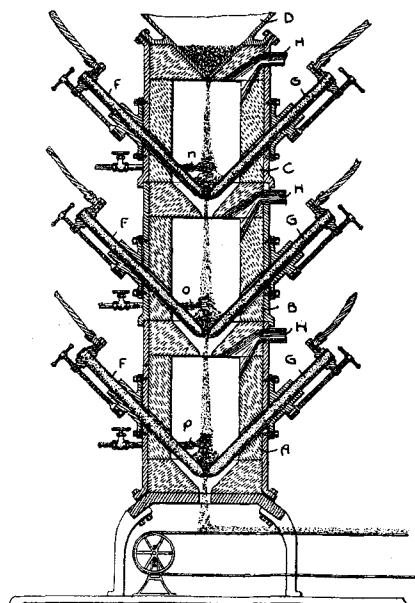
gekennzeichnet, daß die Birne in einem hohlen, zur Windzuführung und -verteilung dienenden Trage-ring c ruht und nur durch eine von der Birne leicht lösbare Windverbindung mit dieser verbunden ist.

Die entstehenden Konverteranlagen mit seitlicher Luftzuführung sind so eingerichtet, daß die Windausrüstung mit dem Drehzapfen und dem Schneckenrad für die Drehvorrichtung unlösbar mit der Birne verbunden ist. Da nun die Birne zwecks Erneuerung des Futters häufig ausgewechselt werden muß, so macht sich die Beschwerung der Birne mit der Ausrüstung unangenehm bemerkbar; nach der Erfindung wird das Auswechseln wesentlich erleichtert, und das Gewicht der Birne auf das niedrigste Maß herabgemindert. W.

#### **Ofen zur Verarbeitung von Erzen und zur Gewinnung ihrer Einzelbestandteile durch elektrische Erhitzung.** (Nr. 202 080. Kl. 40c. Vom 16./5.

1907 ab. James Henry Reid in Cornwall [Ontario, Canada.)

**Patentanspruch:** Ofen zur Verarbeitung von Erzen und zur Gewinnung ihrer Einzelbestandteile durch elektrische Erhitzung auf verschiedenen hohe regelbare Temperatur in jeder der aneinander anschließenden Kammern, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammern ohne abkühlende Zwischenräume senkrecht übereinander angeordnet sind und be-

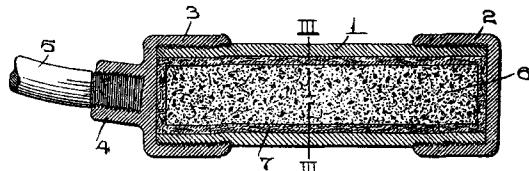


sondere Öffnungen für die Einführung von Reagenzien und zum Abführen gasförmiger Stoffe haben.

Der Zweck der Erfindung ist, einen einfachen und wirksamen Apparat zu schaffen, in dem die zusammengesetzten Mineralien der Wirkung von Hitze, chemischen Reagenzien und Elektrizität unterworfen werden, wobei die verschiedenen Verfahrensstufen selbsttätig ausgeführt werden und die verschiedenen Metallteile der Erze getrennt gewonnen werden. W.

**Mit einem Sprengstoff gefüllte Bombe zur Beseitigung von Ofenansätzen u. dgl.** (Nr. 202 357. Kl. 18a. Vom 11./10. 1907 ab. John Oscar Bardill in Herculaneum [Miss., V. St. A.].)

**Patentanspruch:** Mit einem Sprengstoff gefüllte Bombe zur Beseitigung von Ofenansätzen u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß die aus Metall bestehende und mit einem Stiel versehene Bombe eine die Hitze schlecht leitende Ausfütterung hat.



Die Bombe soll in den Schmelzraum durch die Abstichöffnung eingeführt werden. Die die Wärme schlecht leitende Ausfütterung soll zwar eine Explosion der Bombe infolge von Wärmeleitung im Schmelzraum ermöglichen, aber eine vorzeitige Explosion, die den Arbeiter gefährden könnte, verhindern. W.

**Selbsthärtende Eisen- oder Stahllegierung.** (Nr. 201 708. Kl. 18b. Vom 25./8. 1906 ab. James Churchill Ward in Neu-York.)

**Patentanspruch:** Selbsthärtende Eisen- oder Stahllegierung, bestehend aus 84 bis 90% Eisen oder Stahl von 0,2 bis 1% Kohlenstoffgehalt, 0,04 bis 6% Nickel, 2,5 bis 5% Chrom, 0,35 bis 2% Mangan, 0,25 bis 1% Vanadium und gegebenenfalls 0,5 bis 1,5% Wolfram. —

Die Legierungen werden in der Weise hergestellt, daß reines Eisen oder Stahl in verhältnismäßig kleinen Mengen mit den Zusätzen geschmolzen und die erhaltene Legierung darauf in die gewünschte Form gegossen wird. In gewissen Fällen kann der Nickelgehalt auf 0,04—0,06% vermindert werden, und wenn Zähigkeit der Härte vorgezogen wird, so kann das Wolfram ganz weggelassen werden. W.

## **II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.**

**Verfahren zum Gießen von Kerzen.** Nr. 195 702. Kl. 2f. Vom 2./10. 1904 ab. Valeská Lewy, geb. Guttsmann in Königsberg i. Pr.)

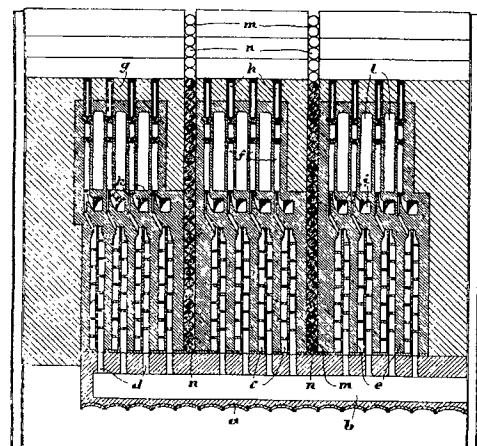
**Patentanspruch:** Verfahren zum Gießen von Paraffin-, Komposition- oder Stearinkerzen, dadurch gekennzeichnet, daß der Guß in Formen aus Porzellan oder einem anderen keramischen Material mit möglichst glatter innerer Oberfläche erfolgt um durch Kaltguß hochpolierte Flächen zu erhalten. —

Während bei der bisherigen Verwendung von Metallformen die Kerzen schwer daraus zu entfernen waren, besonders bei hohem Paraffingehalt, fällt bei Verwendung von Porzellan, Steingut und ähnlichen die Wärme schlecht leitenden Stoffen mit möglichst glatter innerer Oberfläche dieser Übelstand fort. Weitere Vorteile solcher Formen sind, daß die Kerzen einen schönen Glanz haben, daß das Kühlwasser nicht so kalt zu sein braucht, und daß die Formen nicht vorher angewärmt werden müssen, wodurch die Dauer des Gusses wesentlich abgekürzt wird. Die beim Abkühlen der Kerzen entstehenden Hohlräume lassen sich durch Nach-

füllen leicht beseitigen. Ein nachträgliches Polieren der Kerzen ist nicht nötig. *Salecker.*

**Großkammerofen für Gaserzeugung mit durch gemeinsame Heizwände untereinander verbundenen Ofenkammern.** (Nr. 202 429. Kl. 26a. Vom 20./12. 1907 ab. Heinrich Koppers in Essen [Ruhr].)

**Patentansprüche:** 1. Großkammerofen für Gaserzeugung mit durch gemeinsame Heizwände untereinander verbundenen Ofenkammern, dadurch gekennzeichnet, daß eine kleinere Anzahl Kammern mit ihren Heizwänden zu einheitlichen Blöcken zusammengesetzt und diese Blöcke ohne Verbindung nebeneinander auf ein gemeinsames Fundament gesetzt sind, zum Zwecke, den zur Gaserzeugung nötigen Gruppenbetrieb ohne schädliche Rückwirkung der einzelnen Blöcke aufeinander durchführen zu können.



tigen Gruppenbetrieb ohne schädliche Rückwirkung der einzelnen Blöcke aufeinander durchführen zu können.

2. Großkammerofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die zwischen den Einzelblöcken vorgesehenen, bis auf das Fundament gehenden Fugen Rollen eingeführt sind, die sich bei Relativbewegungen der Blöcke auf deren Endflächen abwälzen, zum Zwecke, die Reibung unter Aufrechterhaltung der Berührung zu vermindern.

Die Erfindung betrifft die Aufgabe, bei Großkammeröfen, die aus liegenden Koksofen entstanden sind, einen Gruppenbetrieb zu ermöglichen. Dem „Wachsen“ eines Blocks unter der Erwärmung des Betriebs wird nach der Anordnung von den Nebenblöcken kein Widerstand entgegengesetzt, während die seitliche Stützung erhalten bleibt.

W.

**Vorrichtung zur Nachprüfung des Betriebes von Koksofenanlagen.** (Nr. 202 558. Kl. 10a. Vom 13./12. 1907 ab. Heinrich Koppers in Essen, Ruhr.)

**Patentansprüche:** 1. Vorrichtung zur Nachprüfung des Betriebes von Koksofenanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Bewegungen der Koks-ausdrückmaschine selbsttätig fortlaufend — beispielsweise bei elektrischem Antrieb als ein in den Motorstromkreis eingeschaltetes, selbstaufzeichnendes Ampèremeter — aufzeichnet, so daß man in der entstehenden Kurve ein getreues Bild des Betriebes erhält.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch ge-

kennzeichnet, daß von der Ausdrückstange mit Hilfe eines Hubverminderers ein Schreibstift hin und her bewegt wird, der auf einem von einem Uhrwerk stetig verschobenen Blatt mit Zeit- und Längeneinteilung schreibt. —

Die Einrichtung ermöglicht eine ständige Kontrolle und damit eine wirtschaftliche Ausnutzung der Ofenanlagen. Eine Ausführungsform ist in der Patentschrift dargestellt. *Kn.*

**Verfahren zum Reinigen von Brenngasen für den Betrieb von Gasmotoren.** (Nr. 203 440. Kl. 26d. Vom 2./3. 1907 ab. Steinwerke Biesenthal, Hermann Clasen & Merck in Biesenthal i. M.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Reinigen von Brenngasen für den Betrieb von Gasmotoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase erforderlichfalls nach erfolgter Reinigung durch Skrubber, Kokksfilter oder dgl. in einem Reiniger über Alaun, dem Kaliumpermanganat zugefügt werden kann, und dann über Borax geführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase noch weiter über Eisenvitriolstücke geführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase zum Schluß noch über übermangansaures Kalium geleitet werden. —

Durch das Verfahren soll die Verstopfung der Betriebsmaschinen durch die von den Gasen mitgeführten Verunreinigungen und der Angriff der Metallteile durch die nichtentsauerten Gase vermieden werden. *Kn.*

**G. D. Chamberlain. Die Reinigung von Gebläseofengas.** (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 191.)

Verf. gibt eine Übersicht der verschiedenen Reinigungsmethoden und der gegenwärtigen Praxis. Die Reinigung läßt sich in 2 Phasen zerlegen: 1. ein vorläufiges Reinigen, trocken oder naß, oder beides, für Heizzwecke; und 2. feines Waschen der Gase zwecks Verwendung in Gasmaschinen. Das rohe Gas enthält 1—5 g Staub in 1 Kubikfuß (= 0,028 317 cbm). Für Heizzwecke wird der Staubgehalt auf 0,1—0,5 g und für Gasmaschinen auf 0,005 g und weniger erniedrigt. Als Beweis für die Wichtigkeit dieses Problems wird die Tatsache angeführt, daß bei der Erzeugung von 1 t Roheisen ungefähr 6 t Gas produziert werden. *D.*

## II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

**Verfahren zur Herstellung von aus gefärbtem, hartem**

**Kautschuk oder Celluloid bestehenden Gebißplatten.** (Nr. 202 585. Kl. 30h. Vom 31./5. 1906 ab. Lucien Eilertsen in Paris.) Priorität [Frankreich] vom 5./6. 1905.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von aus gefärbtem, hartem Kautschuk oder Celluloid bestehenden Gebißplatten, dadurch gekennzeichnet, daß man genannten Stoffen unlösliches, ev. mit Formaldehyd vorbehandeltes Carmin oder rote Farbstoffe der Alizarinreihe zusetzt. —

Der bisher für die Herstellung von Gebißplatten benutzte Kautschuk war mit Zinnober gefärbt und hat Veranlassung zu Quecksilbervergiftungen gegeben. Nach der Erfindung soll diese Mög-

lichkeit ausgeschlossen werden. Zur Erzielung eines rosa Tones mischt man die Farben entweder durch Zugabe von Zinkoxyd oder mit unterschwefligsaurem Zinkoxyd oder mit Zinksulfit. W.

**Verfahren zur Herstellung einer für Dichtungszwecke besonders geeigneten plastischen Masse.** (Nr. 202 079. Kl. 39b. Vom 11./7. 1906 ab. Frederick Maria Ekerdt in Ashland [Ashland, Ohio, U. S. A.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer für Dichtungszwecke besonders geeigneten plastischen Masse aus Kautschuk, Schwefel, Harzen, Asbest und Porenfüllern, dadurch gekennzeichnet, daß man sich zur Einverleibung des Asbestes in die auf dem üblichen Wege erhaltene Mischung aus Kautschuk, Schwefel, Harzen und Porenfüllern eines Mischwalzwerkes bedient, dessen Walzen eine übereinstimmende Umdrehungsgeschwindigkeit zeigen und gekühlt sind, zu dem Zwecke, die faserige Struktur des Asbestes zu erhalten. —

Bei den bisher benutzten Mischmaschinen mit Walzen, die mit verschiedener Geschwindigkeit laufen und nicht gekühlt werden, findet infolge der mahlenden Wirkung der Walzen eine Zerstörung der faserigen Beschaffenheit des Asbestes statt, bevor er dem Kautschuk einverleibt wird. Auch findet infolge der Wärme leicht eine Verbrennung der Mischung statt, was beides nach vorliegender Erfindung vermieden werden soll. W.

**Verfahren zur Abscheidung des dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten Schwefels.** (Nr. 202 130. Kl. 39b. Vom 11./11. 1906 ab. German Koeber in Harburg a. E. und Dr. Victor Scholz in Hamburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Abscheidung des dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten Schwefels, darin bestehend, daß man der Lösung des vulkanisierten Kautschuks solche mit ihr mischbare Flüssigkeiten zusetzt, die lediglich auf den Schwefel fallend wirken, worauf aus der vom abgeschiedenen Schwefel getrennten Lösung der Kautschuk in beliebiger Weise zur Abscheidung gebracht wird. —

Es wird beispielsweise Ballabfall mit Schwefelkohlenstoff im Autoklaven unter Druck erwärmt, die Lösung vom Beschwerungsstoff befreit, die blanke Flüssigkeit bis zur Breikonsistenz eingedickt und die breiige Masse mit Benzin oder Äther behandelt, wobei der Schwefel nach vollkommener Auflösung des Kautschuks ungelöst bleibt. W.

**Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus trocknenden, fetten Ölen, besonders Leinöl.** (Nr. 201 966. Kl. 39b. Vom 24./2. 1907 ab. Chemische Fabrik Liegnitz, Meusel & Co. in Liegnitz.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus trocknenden, fetten Ölen, besonders Leinöl, darin bestehend, daß man das Öl unter Zusatz von metallischem Magnesium in feinst verteilter Form erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Magnesium durch Eisen in Form von Ferrum hydrogenio reductum ersetzt. —

Zur Herstellung fester kautschukartiger Produkte durch Erhitzen von trocknenden Ölen mußte bisher eine hohe Temperatur angewendet werden, und das Produkt war nicht ohne weiteres formbar,

mußte vielmehr erst längere Zeit mit verd. Salpetersäure behandelt werden. Außerdem traten bei der Herstellung große Mengen von feuergefährlichen und stechenden Gasen auf. Nach vorliegendem Verfahren dagegen wird bei sehr viel niedrigerer Temperatur schnell ein schmelzbares und leicht formbares Produkt erhalten. Kn.

## II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebstoffe, Anstrichmittel.

**Klebstoffe für besondere Zwecke.** (Seifensiederzg. 35, 173. 19./2. 1908.)

Verf. gibt zunächst eine Anzahl Rezepte zur Herstellung von Klebstoffen, die an glatten Glas- und Metallflächen haften. Er verwendet der Hauptsache nach Dextrin, Kandiszucker, Stärkezucker, Stärkesirup, Wasserglas, Roggenmehl und Tragantgummi. Polierte Metallflächen bestreicht man vorher am besten mit einer Säure. Man kann aber auch die Säure dem Klebstoff direkt zusetzen. Hierfür gibt Verf. ebenfalls mehrere Vorschriften unter Verwendung von Essigsäure als Zusatz zu Leim, Gummi arabicum oder Stärkesirup. Ein Zusatz von etwas Glycerin verhindert ein völliges Austrocknen. Zum Kleben von gefettetem Papier muß man Lösungen von Kautschuk, Harzen, mit oder ohne Zusatz von Leinölfirnis, sowie Gemische von Leim- und Mehkleister mit einigen Ölen verwenden. Solche Klebmittel sind auch beständig gegen Feuchtigkeit. Die gleiche Eigenschaft besitzen eine Reihe weiterer Klebstoffe, die Verf. anführt.

Salecker.

**Verfahren zur Herstellung von Leim aus mineral-, besonders chromgarem Leder.** (Nr. 202 510. Kl. 22i. Vom 11./7. 1905 ab. F. W. Weiß Dnls. Sohn m. b. H. in Hilchenbach i. W.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Leim aus mineral-, besonders chromgarem Leder, dadurch gekennzeichnet, daß das Leder bei Temperaturen bis zu 45° mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden behandelt und dann nach dem Auswaschen mit Wasser in üblicher Weise zu Leim versotten wird.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Leder unter Zusatz von Salzen der Alkalien oder Erdalkalien bei Temperaturen bis zu 125° direkt zu Leim versotten wird.

3. Ausführungsform der Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Alkali oder Erdalkalihydroxyden nach Anspruch 1 behandelte Leder unter Zusatz von Salzen dieser Basen gemäß Anspruch 2 weiterbehandelt wird. —

Es hat sich gezeigt, daß ohne Verwendung von Säure, lediglich durch eine alkalische, bei geeigneten Temperaturen herbeigeführte Behandlung eine teilweise Entchromung des Leders sich erzielen läßt, so daß ein nachfolgendes Auskochen mit Wasser bereits eine teilweise Leimgewinnung ermöglicht. Gesteigert wird diese Ausbeute an Leim, wenn der Prozeß bei Temperaturen von über 100° vorgenommen wird; hierdurch wird aber nach der älteren Anschauung des Erfinders nachteilig auf den

Leim eingewirkt (vgl. nachstehendes Pat. 202 511). Wenn jedoch an Stelle der Alkali- oder Erdalkalihydrate deren Salze, insbesondere die phosphorsauren Salze angewendet werden, läßt sich die Entgerbung auch bei höheren Temperaturen ohne Zerstörung der Leimsubstanz durchführen. W.

**Dasselbe.** (Nr. 202 511. Kl. 22i. Vom 14./8. 1906 ab. Derselbe. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

**Patentspruch:** Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Leim aus mineral-, besonders chromgarem Leder nach Patent 202 510, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Behandlung des Leders mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden die Temperaturen bis auf 120° erhöht werden. —

Die neueren Versuche des Erfinders haben gezeigt, daß die im Hauptpatent angegebene Temperatur von 45° für die alkalische Behandlung erheblich überschritten werden kann, ohne daß tatsächlich erhebliche Schädigungen der Leimsubstanz eintreten. W.

**A. Eibner. Zur Nomenklatur der Anstrichfarben, Binde- und Malmittel.** (Chem.-Ztg. 32, 265 bis 266, 286—287, 298—299 [1908].)

Eine Unterkommission der Deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren hatte die Revision der Nomenklatur in Angriff genommen und zunächst bestimmte Definitionen für „rein“ und „echt“ gegeben. Für die „Echtheit im technischen Sinne“ ergaben sich die engeren Begriffe lichtecht, luftecht, kalkecht, wasserecht, ölecht, naturecht. Eibner gibt weitere Gesichtspunkte in der Nomenklaturfrage. Er unterscheidet zwischen Fälschung (wenn z. B. ein Pariser Blau nicht Ferrocyaniesen, sondern der Tonerdelack eines blauen Teerfarbstoffs ist) und Verfälschung die besser undeckarierte Verschneidung, Schönung genannt wird. Diese völlig gerechtfertigte Verdünnung bzw. Nuancierung von Farbstoffen sollte durch Beisetzung der Buchstaben (V) oder (S) gekennzeichnet werden. Eibner definiert ferner in einer Einteilung der Farbstoffe nach technischen Gesichtspunkten die Begriffe: Grundstoffe, Mischfarbstoffe, Verschnittfarben, Substratfarbstoffe, Surrogate oder Ersatzfarbstoffe. Zur Vereinfachung der Nomenklatur sollten die alten Stoff- und Substanzbezeichnungen beibehalten werden (z. B. Zinnober). Ein Ersatzfarbstoff anderer chemischer Zusammensetzung darf dann aber nicht mit solchen Namen bezeichnet werden. Zinnoberrot z. B. wäre unstatthaft für das Surrogat. Die Ursprungsbezeichnungen sind teilweise zu Qualitätsbezeichnungen geworden, z. B. Schweinfurter Grün. Qualitätsbezeichnungen allgemeiner Art sind Deck- und Lasurfarbe. — Verwendungsbezeichnungen geben die Verwendungsart an (Kalkrot). Eibner definiert ferner Nuancebezeichnungen (z. B. Resedagrün), Phantasienamen. Gegen die verwirrende Fülle der Synonyma (so beim Schweinfurtergrün) muß eingeschritten werden. Phantasienamen sind in Zukunft möglichst durch Verwendungsbezeichnungen zu ersetzen. In dem in Vorbereitung befindlichen „Deutschen Farbenbuch“ werden die skizzierten Begriffe verwertet werden.

Schwalbe.

## II 15. Cellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Celluloid, Kunstseide).

**Herstellung von Celluloseprodukten.** (Britisches Patent Nr. 27 707. Vom 16./12. 1907 ab. Vereinigte Glanzstofffabriken, Elberfeld.)

Verfahren zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen unmittelbar trockenbarer Kupfercelluloseverbindungen in Form von feinen oder gröberen Fäden oder Films, darin bestehend, daß überschüssiger, zur Koagulation von Kupfercelluloseammoniaklösungen dienender konz. Natronlauge Glucose, Saccharose oder Lactose oder Glycerin zugesetzt werden. Als Beispiel ist angegeben:

Kupfercelluloseammoniaklösung wird durch Capillarröhrchen in ein Gemisch von 32 T. Ätznatron, 8 T. Saccharose und 100 T. Wasser einlaufen gelassen. Die Fällflüssigkeit färbt sich rasch ziegelrot durch abgeschiedenes Kupferoxydul, wodurch abgerissene Fäden leicht sichtbar werden. Die Fäden werden in üblicher Weise gewaschen und unter Spannung getrocknet. Den trockenen Fäden wird das Kupfer durch verd. Schwefelsäure entzogen.

Cl.

**Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen.** (Nr. 203 178. Kl. 12o. Vom 31./1. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion durch Zusatz neutraler, von Alkalosalzen verschiedener Salze, deren Menge bei Anwendung von Chlorzink weniger als die Hälfte der Cellulose beträgt, bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Essigsäureanhydrids bewirkt. —

Als Kontaktsubstanzen bei der Darstellung von Acetylcellulosen sind bisher stark saure Körper verwendet worden, die den Nachteil haben, daß die gebildeten Acetylcellulosen bald zersetzt werden. Dies wird nach vorliegendem Verfahren vermieden. Die Alkalosalze haben sich als unverwendbar erwiesen, dagegen sind alle Salze starker Säuren mit verhältnismäßig schwächeren Basen brauchbar. Die allgemeine Verwendbarkeit der Neutralsalze ließ sich nicht daraus folgern, daß Chlorzink bereits als Zusatz vorgeschlagen worden ist; denn bei diesen älteren Verfahren wurden teils hohe Temperaturen, teils große Zusatzmengen verwendet. Kn.

**Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern.** (Nr. 203 642. Kl. 12o. Vom 24./3. 1906 ab. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von haltbaren Estern aus Cellulose, Hydrocellulose oder Oxycellulose und organischen Säureanhydriden in Gegenwart von Halogenfettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Teil Cellulose, Hydrocellulose oder Oxycellulose 2 Teile oder weniger Halogenfettsäure verwendet werden. —

Das Verfahren liefert ebenso wie die der Patente 180 666 und 180 667 Acylderivate der Cellulose usw., welche monatelang viscos bleiben und

unter Umgehung des Umlösungsprozesses verarbeitet werden können. Dabei hat die Benutzung von Halogenfettsäuren als Kontaktsubstanzen den Vorteil, daß die mit den Acylderivaten hergestellten Fäden, Films usw. bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse eine besonders hohe Elastizität zeigen, so daß sich die nach dem Eindunsten verbleibenden Massen direkt durch Pressen formen lassen. Bei der Acetylierung in Gegenwart von Halogenfettsäuren nach Patent 198 482 wird eine größere Menge des Zusatzes verwendet, bei welcher eine weniger plastische Masse erhalten wird.

Kn.

**E. Berl und Watson Smith jun. Über Cellulosenitrate und Celluloseacetonitrat.** (Berl. Beichte 41, 1837—1844 [1908].) **Über einige einfache und gemischte Celluloseester. Die Zersetzung von Nitroderivaten der Cellulose und anderer Kohlehydrate durch Alkalien.** (J. Soc. Chem. Ind. 27, 534—538 [1908].)

Mit Salpetersäure kann man bis zur zehnfachen nitrierten Cellulose (bezogen auf das Molekül  $C_{24}H_{40}O_{20}$ ) gelangen, mit Salpeterschwefelsäure gelingt die Darstellung elffach nitrierter Cellulosen, mit Salpetersäureanhydrid können Produkte von 13,9 Stickstoffgehalt (für zwölfach nitrierte Cellulose 14,14%) erhalten werden. Salpetersäure-Essigsäureanhydridgemisch führt bei größerem Gehalt an Essigsäureanhydrid zu nitrierten Produkten. Essigsäureanhydrid wirkt wie Schwefelsäure auf den Hydratationszustand der Salpetersäure ein. Bei geringem Gehalt des Säuregemisches an Essigsäureanhydrid tritt veresternde Wirkung nicht mehr ein, während doch Salpetersäure allein zu Nitroprodukten führt. Es bildet sich offenbar Nitroessigsäure, die auf Cellulose nicht zu wirken vermag. Da also Acetylierung ausbleibt, darf man schließen, daß Salpetersäure nicht die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung zu spielen vermag. Die primär gebildeten Salpetersäureester können auch bei Überschuß an Essigsäureanhydrid nicht zerlegt werden. Durch Anwendung von Gemischen aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid gelingt aber die Bildung gemischter Ester. Diese Acetyl nitrate haben um so mehr Stickstoffgehalt, je mehr Mischsäure (Salpeter-Schwefelsäure) gegenüber Essigsäureanhydrid im Säuregemisch vorhanden ist. Nitrocellulosen in Essigsäureanhydrid gelöst, können durch Zusatz von etwas Schwefelsäure in Nitroacetylcellulosen verwandelt werden. Acetyl nitrocellulosen liefern eine Phenylhydrazinverbindung. — Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Nitrocellulose wird neben Oxybrenzweinsäure Tetranitrocellulose wohl als Zwischenprodukt gebildet. Oxybrenzweinsäure wird auch bei gleicher Behandlung von Nitroderivaten der Stärke, der Glucose und Lävulose gebildet. *Schwalbe.*

**Anwendung von Nitromethan als allgemeines Lösungsmittel für Acetylcellulosen und Nitrocellulosen.** (Nr. 201 907. Kl. 22h. Vom 20.1. 1907 ab. Emil Fischer in Schöneberg b. Berlin.)

**Patentanspruch:** Anwendung von Nitromethan als gemeinsames Lösungsmittel für Acetylcellulosen und Nitrocellulosen. —

Als gemeinsame Lösungsmittel für Acetyl- und Nitrocellulosen kamen bisher nur Eisessig und Epi-

chlorhydrin in Betracht, von denen ersterer, weil er selbst Säure ist, und letzterer, weil es durch Feuchtigkeit leicht Säure abspaltet, bei der Verwendung der Lösungen zu Überzügen von Metallen Übelstände zeigte. Das neue Lösungsmittel dagegen ist sehr beständig und indifferent und ferner durch niedrigen Siedepunkt, geringe Brennbarkeit und günstigeres Lösungsvermögen ausgezeichnet.

Kn.

**Geo L. Schaefer und Aug. Schaefer. Verfahren zur Herstellung von ammoniakalischen Kupferhydroxydlösungen.** (U. S. Patent Nr. 884 298. Vom 7.4. 1908; angemeldet unterm 5./6. 1907.)

Das Verfahren, welches die Herstellung von ammoniakalischen Kupferhydroxydlösungen als Lösungsmittel für Cellulose für die Fabrikation von Kunstseide bezweckt, besteht wie gewöhnlich darin, daß Kupferspäne in einem Turm der Einwirkung von Ammoniakwasser und einem Luft- oder reinem Sauerstoffstrom unterworfen werden, doch soll dabei der Kupfergehalt der Lösungen durch periodische Veränderung der Temperatur zwischen  $-4^{\circ}$  und  $+8^{\circ}$  erhöht werden. Gute Lösung soll 40—50 g Cu in 1 l bei 8—12% Ammoniak enthalten. 1 T. Cellulose soll sich in 8—8,5 T. derartiger Lösung auflösen. Für vollkommene Auflösung sind unter beständigem Röhren 7—9 Stunden erforderlich, die Temperatur ist dabei beständig unterhalb  $1^{\circ}$  zu halten. Die so erzeugte Cellulolösung ist vollkommen klar von tiefdunkelblauer Farbe und läßt sich leicht zu Fäden verarbeiten. D.

**Paul Spieß. Die textiltechnischen und wirtschaftlichen Vorzüge des Duronverfahrens.** (Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1908, 215—217.)

Das Duronverfahren bezweckt die Emulsion von Öl-Wasser-Mischungen mittels Amiden und Aniliden höherer Fettsäuren unter Zusatz einer geringfügigen Menge Seife. Gegenüber der üblichen Emulsion aus Erdnuß- oder Olivenöl, mit Olein, Wasser und so viel Ammoniak als zur Seifenbildung aus den vorhandenen Fettsäuren erforderlich ist, hat eine Duron emulsion den Vorteil, fast ganz seifenfrei zu sein. Seifenhaltige Wolle spint sich aber schlecht. Die gewöhnlichen Emulsionen entmischen sich rasch, Duron emulsion ist lange haltbar, selbst bei großem Überschuß an freier Ölsäure.

*Schwalbe.*

**Über echte und unechte Büttengescheide und deren Herstellung.** (Papierfabrikant 6, 2250—2251 [1908].)

Echtes Büttengescheide wird mit dem Siebrahmen unter allseitigem Schütteln aus der Bütte voll Stoffbrei geschöpft. Büttengescheide mit allseitig verslossenem Verlaufsrand könnte auf der Maschine hergestellt werden, wenn eine endlose rotierende Reihe von Rahmen angewendet würde. Man müßte aber trotzdem das eigentliche Handbüttengescheide vom Büttengescheide unterscheiden, beim Schöpfen ist die Verfilzung viel inniger als beim Auftrieben des noch dazu durch Schaumlatten in freier Durcheinanderlagerung der Fasern gehemmten Stoffbreies auf das Sieb.

—x.

**E. L. Seliger. Mikroskopische Untersuchungen alter Schäfflerscher Papiermuster.** (Papierfabrikant 6, 1360—1363 [1908]. Mit 1 Farbtafel.) Ein nach Schäfflers Angabe aus Wespennestern

bereitetes Papier erwies sich unter dem Mikroskop als im wesentlichen aus Lumpen bestehend, ebenso hatte das Papier aus „Weidenholz ohne Lumpenzusatz“ 25% Lumpen. Beim Papier aus „Erdmoos“ ergab sich, daß nur der starke Lumpenzusatz die Verfilzung des Papiers bewirkt hatte. „Hanfagen“, wie Schäffer die Abfälle der Flachs- und Hanfverarbeitung nennt, ergaben ein Papier, dessen mikroskopisches Bild die jetzt sog. (noch verholzten) Schäben, daneben viele Bastfasern enthält. — Ein gleichfalls auf der beigefügten Farbtafel abgedrucktes mikroskopisches Bild eines alten Papyrus zeigt, daß dieses nur sehr wenig verholzte Fasern enthält. Wahrscheinlich ist es diesem Umstände zu danken (und der trocknen Luft der Grabkammern! Anm. des Ref.), daß die 3000 Jahre alten Papyrusrollen noch nicht ganz zerfallen sind. —x.

#### Verfahren zur Herstellung von celluloidähnlichen Massen. (Nr. 202 720. Vom 28./12. 1907 ab.)

Dr. Bruno Szelinski in München.)

Das Verfahren besteht darin, daß man Nitro- oder Acetylcellulose mit den durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf hydroaromatische ungesättigte Ketone (Carvon, Pulegon, Cyclohexenon) entstehenden Verbindungen für sich oder in Mischung mit Campher oder Campherersatzmitteln verarbeitet. Als Beispiele sind angegeben:

1. 100 T. Kolloidumwolle, die mit Alkohol durchtränkt sein kann, werden mit einer Lösung von 45 T. Benzylidihydrocarvon in Äther oder einem andern Lösungsmittel für Nitrocellulose übergossen. Die Masse, welche nach einigen Stunden klar und gallertartig sein soll, kann in bekannter Weise weiterverarbeitet werden.

2. 100 T. Kolloidumwolle werden mit 50 T.  $\alpha$ -Naphthyldihydrocarvon in Lösung gebracht und weiter verarbeitet.

3. 100 T. Acetylcellulose erwärmt man einige Stunden mit einer Lösung von 55 T. Benzylidihydrocarvon in Aceton und Chloroform oder Alkohol und verdunstet das Lösungsmittel. Cl.

#### Verfahren zur Herstellung sulfidfreier Viscoselösungen unter Verwendung von Aluminium- oder Chromsalzen. (Franz. Patent Nr. 389 284. Vom 16./4. 1908 ab. Vereinigte Kunstsiedefabriken, Kelsterbach.)

Verfahren zur Herstellung von Mineralsäuren zu glänzenden Fäden, Häutchen oder dgl. verarbeitbaren von Sulfitverbindungen freier Viscoselösungen, darin bestehend, daß man auf die nicht koagulierten Lösungen Aluminiumsulfat oder Chromsulfat einwirken läßt. Cl.

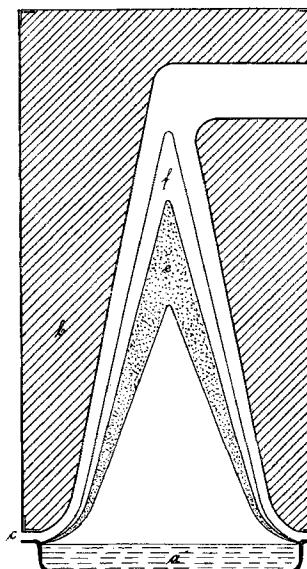
## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

#### Vorrichtung zur Herstellung von ölfreiem Ruß. (Nr. 203 711. Kl. 22f. Vom 25./7. 1906 ab. Franz Meiser in Nürnberg.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung von ölfreiem Ruß, gekennzeichnet durch einen über der Ölschüssel angeordneten Rauchfang, dessen innere Form der Gestalt der frei brennenden Flamme angepaßt ist. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von ölfreiem Ruß und die Erzielung einer hohen Aus-

beute bei geringster Luftzufuhr. Durch die Form des Rauchfangs wird eine schnelle Mischung von Luft und Destillationsgasen vermieden, die Entstehung einer hohen Flamme unter Vermeidung



aller toten Stellen ermöglicht und die Flamme und ihr dunkler Kern der strahlenden Hitze des die Flamme umschließenden weißglühenden Mantels ausgesetzt. Kn.

#### Verfahren zur Gewinnung von Fluoren aus fluorenhaltigen Materialien durch Überführung in eine von unveränderten Kohlenwasserstoffen abtrennbare Alkaliverbindung. (Nr. 203 312. Kl. 12o. Vom 11./2. 1908 ab. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Fluoren aus fluorenhaltigen Materialien durch Überführung in eine von unveränderten Kohlenwasserstoffen abtrennbare Alkaliverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkaliverbindung durch Erhitzen der Ausgangsstoffe mit Natrium oder Natriumamid oder Natrium bei Gegenwart von Ammoniak auf Temperaturen von 110 bis 250° erzeugt. —

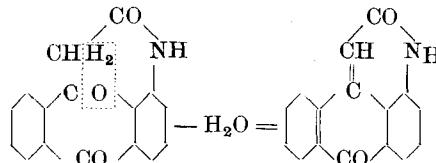
Das Verfahren zur Isolierung von Fluoren durch Herstellung seiner Kaliumverbindung nach Patent 124 150 hat den Nachteil, daß die Reaktionstemperatur nahezu mit dem Siedepunkt des Fluorens zusammenfällt, so daß ein großer Teil durch Überdestillieren dem Prozeß entzogen wird. Außerdem verläuft die Reaktion sehr langsam, so daß ein Teil des Fluorens in Carbonsäure übergeht, und endlich wird Kali als Diphenalkalium verloren. Alle diese Übelstände werden bei dem vorliegenden Verfahren vermieden. Das Fluoren dient zur Darstellung von Farbstoffen. Kn.

#### Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracchinonderivaten. (Nr. 203 752. Kl. 12p. Vom 5./3. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 192 201 vom 23./3. 1906<sup>1)</sup>.)

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 199 713; diese Z. 21, 653 (1908).

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 192 201, Klasse 22b geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Anthrapyridon und dessen in den Benzolkernen substituierten Derivaten hier an Stelle der  $\alpha$ -Acetylalkyl- oder  $\alpha$ -Acetylarylaminooanthrachinone das Acetyl- $\alpha$ -aminoanthrachinon selbst und dessen Derivate mit alkalisch reagierenden Kondensationsmitteln behandelt. —

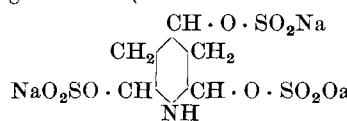
Die Reaktion verläuft nach dem Schema



Außer dem  $\alpha$ -Acetylaminooanthrachinon sind als Beispiele noch verschiedene Substitutionsprodukte, insbesondere Bromderivate, aufgeführt. Die erhaltenen Pyridone sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen. *Kn.*

**Hans Th. Bucherer und Julius Schenkel. Beiträge zur Kenntnis des Pyridins.** (Berl. Berichte 41, 1346—1352 [1908].)

Pyridinbasen bilden mit Natriumbisulfit äußerst labile Verbindungen, die höchst wahrscheinlich als Schwefigsäureester (siehe Formel :

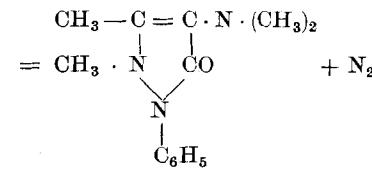
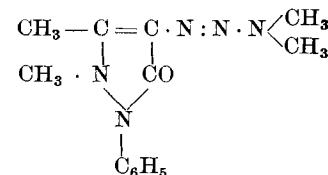
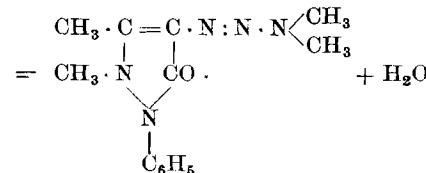
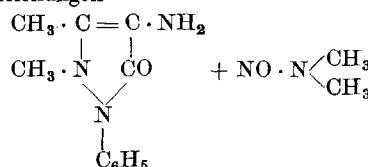


aufzufassen sind, die wasserlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig, sich außerordentlich empfindlich gegen Alkalien erweisen, durch diese aufgesprengt werden unter vollkommener Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak. Vermutlich werden 3 Mol. Bisulfit und 1 Mol. Ammoniak abgespalten. Die übrigbleibende fünfgliedrige Kohlenstoffkette könnte etwa in ungesättigte Aldehyde, in Furanderivate übergehen. Faßbare Produkte waren aber bisher nicht erhältlich. *Schwalbe.*

**Verfahren zur Darstellung von Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon.** (Nr. 203 753. Kl. 12p. Vom 3./12. 1907 ab. Société Chimique de l'Avanchet in Vernier b. Genf, Schweiz.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, darin bestehend, daß Aminopyridyldimethylpyrazolon mit Nitrosodimethylamin allein oder in Gegenwart von Kupferpulver in offenem Gefäß oder im Autoklaven erhitzt wird. —

Während bei den Verfahren nach den Patenten 90 959 und 91 504 als Nebenprodukte quaternäre Verbindungen entstehen, welche schwer zu zersetzen sind, wird nach vorliegendem Verfahren eine gute Ausbeute erhalten. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen



*Kn.*

**Verfahren zur Herstellung einer Wismutanninverbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt.** (Nr. 202 244. Kl. 12q. Vom 15./1. 1908 ab. [Heyden].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer Wismutanninverbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Lösung von Tannin mit der Lösung eines Wismutsalzes, im Verhältnis von etwa 2 Mol. Tannin zu 1 Mol. Wismutsalz, bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. —

Das nach dem Verfahren erhaltene Produkt kommt der Verbindung  $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9)_2\text{BiOH}$  nahe. Zur Herstellung werden beispielsweise 7,5 kg Tannin von 88% Gerbsäuregehalt in ca. 40 l kaltem Wasser gelöst. Hierzu läßt man unter Rühren eine essigsäure Lösung von 4,8 kg krystallisiertem Wismutnitrat hinzulaufen. Das Wismutditannat scheidet sich sofort aus und kann durch Abpressen leicht von der Mutterlauge getrennt werden. Man wäscht den Niederschlag so lange mit 1%iger Tanninlösung aus, bis im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist und trocknet das Präparat bei etwa 80°. Der Gehalt des Präparats an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  beträgt ungefähr 22,9%. *W.*

## II. 17. Farbenchemie.

**A. Werner. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.** (Berl. Berichte 41, 1062—1071 [1908].)

Liebermann hat die Beständigkeit von Farblacken, z. B. des Alizarintonerdelacks auf ringförmige Konstitution zurückgeführt. Tschugaeff hat darauf hingewiesen, daß die beizenähnlichen Eigenschaften der Isonitrosoktone möglicherweise auf die Bildung cyclischer, salzartiger Verbindungen zurückzuführen sind. Eine allgemeine Theorie der Beizenfarbstoffe läßt sich auf die Bildungsmöglichkeit von inneren Komplexsalzen stützen. Diese sind charakterisiert durch gleichzeitige Bindung der Metallatome durch Haupt- und Nebenvalenzen und die dadurch bedingte cyclische Konstitution.

Innere Komplexsalze zeichnen sich — wie von Werner an zahlreichen Beispielen erörtert wird — durch große Beständigkeit aus, sie zeigen je nach der Natur der koordinativ geketteten Gruppen verschiedene Farbe und sind häufig durch Schwer- oder Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, ebenso sind die Metallatome in ihnen häufig maskiert. „Die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, hängt von der Eigenschaft derselben, innere Metallkomplexsalze zu bilden, ab. Beizen ziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann.“ *Schwalbe.*

#### C. Liebermann. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. (Berl. Berichte 41, 1436 [1908].)

Liebermann weist an der Hand von Literaturstellen aus seinen früheren Arbeiten über Beizfarbstoffe nach, daß seine Theorie der Bildung fünf- oder sechsgliederiger Atomringe bei Beizfärbungen durchaus nicht, wie Tschugaeff und Werner anzunehmen scheinen, nur der Alizarinreihe gegolten habe. Die neue Werner'sche Theorie weist mit der alten Liebermann'schen die größte Ähnlichkeit auf, in einem Punkte unterscheidet sie sich allerdings, nämlich durch die Annahme von Haupt- und Nebenvalenzen. Bei Liebermann's Theorie kommen dagegen nur gewöhnliche Valenzen in Frage, was nach Liebermann ein Vorzug seiner Theorie ist. Diejenigen Fälle, in denen Liebermann's Erklärung nicht zureicht, nämlich bei Nachbarstellung von Hydroxyl zur Carbonylgruppe, lassen sich der Theorie durch Annahme von Hydratbildung (an der Carbonylgruppe) unterordnen. Die von Werner untersuchten Verbindungen scheinen nach Liebermann nur sehr schwach zu färben, da sie nur konz. Scheurer'sche Beizen anfärben, man könnte sie vielleicht im Gegensatz zu den echt färbenden wirklichen Beizfarbstoffen als Beizfarbstoffe zweiten Grades bezeichnen. *Schwalbe.*

#### A. Werner. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. (Berl. Berichte 41, 2383—2386 [1908].)

Die Bildung ringförmig konstituierter Salze bedingt — entgegen Liebermann's Annahme — noch lange nicht die den Lacken eigentümlichen Eigenschaften. Mit der Annahme nur einer Art von Valenzen lassen sich die spezifischen Eigenschaften der Salze von Beizenfarbstoffen nicht erklären. Metallatome durch Hauptvalenzen an starke Säuren gekettet, neigen zur elektrolytischen Dissociation, sind infolgedessen durch ihre Ionenreaktionen nachweisbar; die durch Hauptvalenzen an schwache Säuren gebundenen Metallatome werden durch Hydrolyse leicht abgespalten. Liebermann's neue Hilfshypothese (Annahme von Hydraten) wird hinfällig, da die in Frage kommenden Verbindungen als wasserfrei beschrieben werden, und der Hydratationsprozeß die farbige Natur der den Lacken zugrunde liegenden Substanzen aufheben müßte. Das von Liebermann vermutete nur schwache Anfärben konz. Scheurer'scher Beizen ist in vielen Fällen durchaus nicht schwach, sondern sehr kräftig. Spuren mancher Beizen in anderen Beizen kann man sogar durch Anfärbung

dieser mit gewissen von Werner untersuchten Substanzen nachweisen; z. B. Eisen in seltenen Erden durch charakteristische Färbungen mit Dibenzoylmethan usw. *Schwalbe.*

#### Verfahren zur Darstellung eines besonders für Halbwoll- und Wollfärberei geeigneten substantiven blauen Disazofarbstoffs. (Nr. 203 535. Kl. 22a. Vom 11./1. 1907 ab. Firma Carl Jäger in Düsseldorf-Derendorf.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines besonders für Halbwoll- und Wollfärberei geeigneten substantiven blauen Disazofarbstoffs, darin bestehend, daß das Zwischenprodukt aus Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. 2,8-Naphtholsulfosäure (Croceinsäure) mit 1 Mol. 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure vereinigt wird. —

Während die bekannten blauen Direktfarbstoffe aus Dianisidin für Wolle nur eine sehr geringe Affinität haben, färbt das vorliegende Produkt Baumwolle und Wolle leicht in gleicher Tiefe des Tones. Wolle allein färbt der Farbstoff in sehr vollen blumigen und walkechten Tönen. Durch Nachkupfern erhält man ein sehr lichtechtes tiefes Indigoblau. Die Komponenten können nicht durch andere ersetzt werden, und insbesondere ist auch die theoretisch gleichwertige umgekehrte Kombination mit 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure an erster und Croceinsäure an zweiter Stelle praktisch nicht mit dem Farbstoff identisch, sondern färbt auf Halbwolle die Wollfaser nur in einem schwachen violetten Tone. *Kn.*

#### O. Miller und J. Smirnoff. Über den Wirkungswert des Indigotins gegen Kaliumpermanganat. (Berl. Berichte 41, 1363—1367 [1908].)

Reines Indigotin wurde aus 90%igem Javaindigo durch sechsmaliges Auskochen mit 3% Chlorwassersäure haltendem Eisessig und Umkrystallisieren aus Anilin erhalten. Bei synthetischem Indigo aus Phenylglycin genügen drei Auskochungen. Die Verbrennungsanalyse ergab für die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  — im Gegensatz zu älteren Analysen — sehr gut stimmende Werte. In Übereinstimmung mit Mohr wurde gefunden, daß bei der Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat der Sauerstoffverbrauch entgegen der Theorie um 12,6% zu gering gefunden wird. *Schwalbe.*

#### Henry Muraour. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über die Schwefelfarben. (Rev. chim. pure et appl. 1908, 113—123.)

Nach einer geschichtlichen Übersicht nach Angabe der wichtigsten Handelsnamen gibt der Autor unter Benutzung der bekannten Friedlaender'schen Einteilung (vgl. z. B. diese Z. 19, 615 [1906]) eine Übersicht über die Ausgangsmaterialien der Schwefelfarben. Es folgt eine Besprechung der Konstitutionsfragen. Nach Erwähnung der Vidalischen und Rischen Formel werden die Friedlaender'schen Ansichten über die Konstitution skizziert, wonach für schwarze, blaue und violette Schwefelfarben ein Thiazinring, für gelbe und braune ein Thiazolring wahrscheinlich ist, Ringe, die außerdem noch in der Leukoform der Farbstoffe, Sulhydratgruppen tragen. Als Stütze dieser Theorie werden der Gnehm'sche Abbau des Immediareinblaus zum bromierten Methylen-violett, die Kondensation von Brenzcatechin mit

Dimethyl-p-phenylen diaminthiosulfosäure und die Einwirkung von Hyposulfit auf Chinon unter Bildung einer Hydrochinontetrathiosulfosäure ausgeführt. — Eine Besprechung des Thioindigorots und Thioindigoscharlachs (vgl. Rosenberg, d. Z. 21, 961 [1908]) der Färbeverfahren für Schwefelfarben macht den Beschuß. *Schwalbe.*

**Verfahren zur Herstellung von als Deckfarben verwendbaren Farblacken.** (Nr. 203 438. Kl. 22f.)

Vom 25./8. 1907 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von als

Deckfarben verwendbaren Farblacken, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen der Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd und beliebig substituierten Benzaldehyden mit Orthooxycarbonäuren auf Metalloxyde oder -hydroxyde einwirken läßt. —

Die erhaltenen Farblacke zeigen sehr reine blaurote, violette bis blaue Nuancen und sind absolut wasser- und spricht. Die Verwendbarkeit der Farbstoffe zu Lackfarben war nicht vorauszusehen, da diese Farbstoffgruppe bisher noch nicht zu diesem Zwecke benutzt worden ist. *Kn.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Die Gummiproduktion der Welt.** Der Gesamtwert des Gummis, der heute in den verschiedensten Industrien der Welt verarbeitet wird, kann jährlich auf 25 Mill. Pfd. Sterl. geschätzt werden. Wie sehr die Nachfrage nach diesem Rohmaterial im Steigen begriffen ist, zeigt eine vom Londoner Economist veröffentlichte Statistik, wonach der Weltverbrauch an Gummi im Jahre 1903 : 50 384, 1904 : 55 275, 1905 : 61 397 und 1906 (schätzungsweise) 65 000 t betrug. Gegenwärtig findet in London eine internationale Gummiausstellung statt, die von etwa 30 Gummi erzeugenden Staaten, darunter Brasilien, Mexiko, Venezuela, mehreren mittelamerikanischen Staaten, dem Kongostaat, Britisch- und Deutsch-Ostafrika, Ceylon, den Malayanstaaten, dem holländischen und dem südlichen Teile des englischen Indiens beschickt ist und ein gutes Bild der Beteiligung der einzelnen Länder an der Gummiproduktion der Welt bietet.

Unter den Gummiländern der Welt steht auch heute noch Südamerika weitaus an erster Stelle. Es liefert nahezu zwei Drittel der gesamten Gummiproduktion der Welt, während das tropische Afrika daran mit etwa einem Drittel, Asien nur mit ungefähr 3% beteiligt ist. Allein aus dem Tale des Amazonenstroms, mit Einschluß von Bolivien und Peru, wurden im Erntejahr 1907/08 über 36 000 t Gummi, d. i. um nahezu 3000 t mehr als der Gesamtbedarf Englands ausgeführt, und die Zunahme von Para, dessen Bevölkerung von 16 000 Einwohnern im Jahre 1850 auf etwa 170 000 in der Gegenwart angewachsen ist, beruht fast ausschließlich auf dieser Vermehrung der Ausfuhr von Gummi, des weitaus wichtigsten Stapelartikels der Länder am Amazonenstrom. Auch für eine absehbare Zukunft ist eine Verringerung dieser Bedeutung Südamerikas für die Gummifabrikation der Welt nicht zu erwarten; gibt es doch in Brasilien allein etwa 3,25 Mill. Quadratkilometer Wald, in denen der Gummibaum in großer Dichtigkeit wild wächst. Immerhin kann dem nach unrationellen Methoden und ohne Sorgfalt von den Eingeborenen gewonnenen Gummi Südamerikas in dem plantagenmäßig angebauten und landwirtschaftlich behandelten Gummi der europäischen Kolonien Afrikas ein an-

Qualität, insbesondere Freiheit von Beimischungen überlegener Nebenbuhler erstehen; daß der Plantagengummi trotz seines im allgemeinen höheren Preises Anklang findet, zeigt schon der Umstand, daß in London i. J. 1905 erst 150 t, i. J. 1907 dagegen bereits über 1100 t Plantagengummi eingeführt wurden. Sollte diese Begünstigung des Plantagengummis Fortschritte machen, so wird sie vielleicht auf die Gewinnungsmethoden in Amerika und Afrika eine Rückwirkung ausüben, die im Interesse des sorgfältigen Anbaues dieses Produkts wie auch seiner Güte im Handel nur zu begrüßen wäre.

**Der Außenhandel der Vereinigten Staaten im Fiskaljahr 1907/08, insbesondere in Waren der chemischen Industrie.** Die Gestaltung des amerikanischen Außenhandels in dem mit dem 30./6. 1908 abgeschlossenen Fiskaljahr läßt die Folgen der im vorjährigen Herbst eingetretenen finanziellen Krisis deutlich erkennen: Die Einfuhr hat eine enorme Abnahme erfahren, und auch die Ausfuhr, die bisher noch in jedem Jahre gestiegen war, ist, wenn auch in erheblich geringerem Umfange, zurückgegangen. Insgesamt hat sich die Einfuhr auf 1 194 341 792 Doll. belaufen (1 434 421 425 Doll. und 1 226 562 446 Doll. in den beiden V.-J.). An der Abnahme sind in erster Linie die „Rohmaterialien für Fabrikationszwecke“ und die Halbfabrikate beteiligt, wie aus folgender Aufstellung hervorgeht:

Einfuhr im Fiskaljahr (in 1000 Doll.).			
	1906/1907	1907/1908	Abnahme
Rohe Nahrungsstoffe u.			
Schlachtvieh . . . .	149 748	145 433	4 315
Ganz oder teilweise ver- arb. Nahrungsstoffe .	158 656	146 823	11 833
Rohmaterialien für Fab- rikationszwecke . . . .	477 027	365 426	111 601
Fabrikate für weitere Verarbeitung . . . .	274 096	196 446	77 650
Gebrauchs. Fabrikate .	364 193	329 898	34 295
Verschiedenes . . . .	10 701	10 316	385
Zusammen:	1 434 421	1 194 342	240 079

Der Gesamtwert der Einfuhr der von dem statistischen Amt in Washington unter der Rubrik „Chemikalien, Drogen und Farbstoffe“ einzeln erwähnten Waren hat sich in den letzten drei Fiskaljahren folgendermaßen gestaltet: