

Referate.

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

J. K. Phelps und L. K. Weed. Die Anwendung einiger organischer Säuren und Säureanhydride als Ursubstanz für die Alkalimetrie und Acidimetrie. (Z. anorg. Chem. **59**, 114—119. [Mai 1908]. New Haven.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übersetzt von J. Koppel-Berlin.]

Lösungen von reinem Natrium- und Bariumhydroxyd können bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit Bernsteinsäure und Phthalsäure sowie deren Anhydriden, ferner mit Malonsäure und Benzoesäure eingestellt werden. Die Genauigkeit ist die gleiche, als wenn man mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure titriert, deren Gehalt als Silberchlorid bestimmt ist. Wegen ihrer großen Löslichkeit sind die Bernsteinsäure und die Malonsäure hierbei besonders geeignet. Wr. [R. 491.]

F. A. Gooch und Ernest A. Eddy. Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat. (Z. anorg. Chem. **58**, 427—432. [Mai] Dez. 1908. New Haven.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.]

Verf. haben die von Schaffgotsch (Ann. Phys. **104**, 482) angegebene Ammoniumcarbonatmethode abgeändert und verfahren zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien folgendermaßen: Die Lösung der Magnesium- und Alkalialze (je 0,1 bis 0,2 g) wird auf ca. 50 ccm gebracht, mit dem gleichen Volumen von absolutem Alkohol versetzt und durch Zusatz von 50 ccm einer ammoniakalischen, gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat, die 50% Alkohol enthält, gefällt. Das Gemisch bleibt 20 Minuten stehen, wobei man 5 Minuten lang rührt. Nun sammelt man den Niederschlag auf Asbest im Filtertiegel, wäscht mit dem Fällungsmittel aus, trocknet, glüht und wägt als MgO. Ist in der ursprünglichen Lösung viel Alkalisalz vorhanden gewesen, so muß die Fällung wiederholt werden. — Der Zusatz von Alkohol bezweckt, die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumcarbonats in ammoniakalischem Ammoniumcarbonat aufzuheben. Wr. [R. 486.]

Fritz Ephraim. Über eine neue Reaktion der Thallosalze. (Z. anorg. Chem. **58**, 353—355. [April] Dez. 1908. Bern.)

Löst man Antimontrioxyd in verd. Salzsäure, verdünnt die Lösung so weit mit Wasser, daß auf Zusatz von etwas mehr Wasser noch kein Niederschlag von Oxychlorid sich zeigt, und versetzt nun mit festem Jodkalium, das sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit löst, so gibt diese mit der sauren oder neutralen Lösung jedes beliebigen Thallosalzes eine voluminöse, orange- bis zinnoberrote Fällung von $3\text{TlJ} \cdot 2\text{SbJ}_3$. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Noch bei einem Teil Thallosalz in 20 000 T. Wasser ist sie deutlich zu erkennen. — Die Verwertung der Verbindung $3\text{TlJ} \cdot 2\text{SbJ}_3$ für eine quantitative Bestimmung ist wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht möglich. Wr. [R. 497.]

H. W. Woudstra. Über die Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen. (Z. anorg. Chem. **58**, 168—175. [März] Dez. 1908. Zaltbommel.)

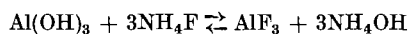
Die bisherigen Erfahrungen mit der colorimetrischen Bleibestimmung werden besprochen (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte Berlin **23**, 390; Z. anal. Chem. **20**, 137—217, 277—302; ibidem **18**, 73—75; Pharm. Zentralh. **29**, 10—11; J. pharm. et chim. [6] **12**, 517—520; Chem.-Ztg. **20**, 56; Analyst **19**, 169; ibidem **17**, 142—143) und sodann die eigenen Versuche des Verf. mitgeteilt. Er hat festgestellt, daß sich Mengen von 0,05 mg Blei pro Liter noch mit ziemlicher Genauigkeit colorimetrisch bestimmen lassen, während das Kühnsche jodometrische Verfahren (Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte Berlin **23**, 390) schon für Bleimengen von 1 mg sehr ungenaue Werte gibt. Wr. [R. 485.]

Moritz Kohn. Zwei Beobachtungen über die Zerlegung des Quecksilberjodids. (Z. anorg. Chem. **59**, 108—110. Mai 1908. Wien.)

Verf. hat zwei Reaktionen gefunden, bei denen das sonst so schwer zerlegbare Quecksilberjodid (Z. anal. Chem. **2**, 1—4) in metallisches Quecksilber, das ausgeschieden wird, und Jod, das in Lösung geht, zerlegt wird. — 1. Bringt man 0,25—0,5 g gepulvertes sublimiertes Quecksilberjodid mit 12—20 ccm bicarbonatalkalischer $\frac{1}{5}$ -n. Arsenitlösung unter Zusatz von ca. 3 g reinem Ätznatron und 35—45 ccm Wasser langsam zum Sieden, so tritt vollständige Zersetzung des Quecksilberjodids ein. 2. Erwärmt man dieselbe Menge Jodid mit 3 g reinem Ätznatron, 35—45 ccm Wasser und ca. 10 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, so wird fast alles Jodid zerlegt. Wr. [R. 501.]

F. Willy Hinrichsen. Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien. (Z. anorg. Chem. **58**, 83—97. [März] Dez. 1908. Groß-Lichterfelde.) [Abdruck aus den Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde-West 1907.]

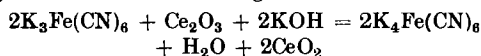
Die Fällung von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniak wird durch die Gegenwart von Fluor beeinträchtigt, der Verlust kann bis zu 100% betragen. Konz. Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Tonerde Flußsäure zurückzuhalten. Mit steigendem Tonerdegehalt nimmt die Menge des vermutlich als Aluminiumfluorid gebundenen Fluors zu. Bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak bildet sich in diesem Falle Fluorammonium, welches auf Aluminiumhydroxyd im Sinne der Gleichung



lösend wirkt. Die eingehende Untersuchung dieses Vorganges vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus ist durch das Auftreten eines Doppelsalzes erschwert. Diese Frage bedarf noch einer weiteren Prüfung. — Die Fällung der Tonerde mit Ammoniak nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure führt nur zu richtigen Ergebnissen, wenn die Flüssigkeit vorher zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Überführung von etwa entstandenem Aluminiumfluorid in Oxyd schwach geglüht wird. Wr. [R. 499.]

Philipp E. Browning und Howard E. Palmer. Die Bestimmung des Cers in Gegenwart anderer seltener Erden mittels Kaliumferricyanid. (Z. anorg. Chem. **59**, 71—73. April 1908.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Die Untersuchung bezweckt, festzustellen, mit welcher Vollständigkeit die Oxydation eines Cersalzes zu Cersalz in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid bewirkt werden kann, und mit welchem Grade von Zuverlässigkeit man den Oxydationsgrad aus der gebildeten Menge von Kaliumferrocyanid nach der Gleichung:



bestimmen kann. Das Ferrocyanid wird durch Kaliumpermanganatlösung gemessen. Bei reinem Cersalz betrug der Fehler bis zu etwa 1% des angewandten Cers, bei Gegenwart von anderen seltenen Erden bis zu 3%. Die Ausführung geschieht folgendermaßen: Zu gemessenen und gewogenen Mengen von Cerosulfatlösung (je 0,13—0,18 g Ce) werden 20 ccm Ferricyankaliumlösung (2 : 100) gegeben und außerdem Kaliumhydroxyd. Das gefällte Hydroxyd wird abfiltriert und das Filtrat nebst Waschwässern nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Permanganatlösung titriert. Wr. [R. 493.]

G. Alberte Garcia. Neues Quecksilberazotometer. (Bll. Soc. chim. **3**, 1111—1114. Dez. 1908.)

Der Apparat besteht aus einer Gasbürette, deren oberer, engerer Teil (T) 20 ccm faßt und in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt ist. Der weitere, untere Teil (G) faßt 40 ccm. Oben ist die Bürette durch einen Hahn (A) verschlossen, an den sich ein langer Trichter (F) mit Einteilung in $\frac{1}{10}$ ccm anschließt. Der untere Teil (G) hat einen seitlichen Ansatz mit einem Hahn (B), der durch einen Gummischlauch mit einem trichterförmigen Niveaugefäß (D) verbunden ist. Unten ist die Bürette wieder durch einen Hahn (C) geschlossen, an den sich ein 80 cm langer Gummischlauch mit einem zweiten Niveaugefäß (E) anschließt. — Der Trichter D wird mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt, dann der Hahn B geschlossen und Hahn A und C geöffnet. Von E aus läßt man nun Quecksilber in den Apparat laufen bis zum Hahn A. Dieser wird nun geschlossen. Senkt man mit Hilfe des Niveaugefäßes das Quecksilberniveau unter C, so hat man in dem Teil T der Glasbürette ein Vakuum. Zur Ausführung einer Stickstoffbestimmung, z. B. Harnstoffbestimmung, im Urin durch Zersetzung mit Natriumhypobromit, mißt man im Trichter F 1—2 ccm Urin ab, läßt diese durch den Hahn A in T einlaufen, wäscht mit Wasser nach und fügt das Hypobromit hinzu. Es erfolgt eine lebhaft Gasentwicklung, die man durch Schütteln der Bürette noch befördert. Nun läßt man durch B vorsichtig Wasser einlaufen, stellt die Flüssigkeit mit dem Wasser in D gleich und liest das entwickelte Gasvolumen ab, das dann auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet wird. Der Apparat arbeitet ebenso genau, aber rascher als andere Azotometer. Wr. [R. 520.]

Charles Robert Sanger und Otis Fisher Black. Die quantitative Bestimmung von Arsen nach der Methode von Gutzeit. (Z. anorg. Chem. **58**, 121—153. [Aug.] Dez. 1908. Cambridge Mass.)

[Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Verff. geben zunächst eine Übersicht über die Versuche anderer Autoren, die Gutzeitsche Reaktion für die quantitative Bestimmung von Arsen auszuarbeiten (Arsenical Poisoning in Beer Drinkers, London, Ballière, Tindall und Cox, **1901**, 88; Analyst **26**, 181; Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chem. II., 138 [1902]; Chem. News **86**, 3; Royal Commission on Arsenical Poisoning, Final Report II, 58, London; J. Soc. Chem. Ind. **25**, 507; J. Am. Chem. Soc. **21**, 133) und beschreiben sodann ihr eigenes Verfahren. Dieses besteht darin, daß der Arsenwasserstoff über einen mit Quecksilberchlorid imprägnierten Papierstreifen geleitet wird, worauf das so erhaltene farbige Band mit einer Reihe von Farbstreifen verglichen wird, die aus bekannten Mengen einer normalen Arsenlösung hergestellt worden sind. An die Beschreibung schließt sich eine Besprechung der bei dem Verfahren zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln, ferner analytische Belege und Bemerkungen, Untersuchungen über Störungen durch die Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Phosphor und Antimon, über das Verfahren bei Gegenwart von Arsenaten und über die Empfindlichkeit, sowie die Anwendung der Methode. Wr. [R. 489.]

F. H. Heath. Die jodometrische Bestimmung von Arsen und Antimon neben Kupfer. (Z. anorg. Chem. **59**, 87—93. Mai 1908.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Die Lösung von Kupfer (nicht über 0,3 g) und Arsen (As_2O_3) oder von Kupfer und Antimon (Sb_2O_3) wird mit 1—2 g Citronensäure und 3—5 g Jodkalium versetzt. Das frei gewordene Jod titriert man mit Thiosulfat zurück. Nun wird das Cuprojodid auf Asbest abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von 1 ccm Brom gekocht (um die Tetrathionsäure zu oxydieren), bis die Lösung klar ist. Sodann dampft man auf ca. 60 ccm ein, damit das Brom entweicht, verdünnt auf 100 ccm, versetzt mit 2 g Jodkalium und kocht auf 50 ccm ein. Nach Abkühlen entfernt man das Jod durch Titrieren mit schwefliger Säure und Stärke, verdünnt wieder auf 100 ccm, färbt mit Jodlösung blau und entfärbt genau mit schwefliger Säure. Nun neutralisiert man mit Bicarbonat und titriert wie üblich das Arsen oder Antimon mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Wr. [R. 494.]

A. Kolb und R. Formhals. Die titrimetrische Bestimmung des Antimons. (Z. anorg. Chem. **58**, 202—208. [April] Dez. 1908. Darmstadt.)

Man löst das Antimon oder die Antimonverbindung in Königswasser oder Bromsalzsäure, verdampft die Salpetersäure oder das Brom, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und fällt in einem aliquoten Teil das Antimon mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelantimon wird nun in verd. Kalilauge gelöst, in schwach alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und darauf nochmals in stark alkalischer Lösung oxydiert. Jetzt wird mit so viel Salpetersäure angesäuert, daß in 100 ccm ca. 20 ccm freie Salpetersäure enthalten sind, auf je 100 ccm Flüssigkeit 1—1,5 g Jodkalium zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung = 0,0061 g Sb. Wr.

F. A. Gooch und Graham Edgar. Die Reduktion der Vanadinsäure durch Zink und Magnesium. (Z. anorg. Chem. **58**, 39—45. [Febr.] Dez. 1908. New Haven.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.] Verff. weisen nach, daß die Annahme, worauf Glasmann (Berl. Berichte **38**, 600) sein Verfahren zur Bestimmung von Vanadinsäure neben Molybdänsäure gründet, unrichtig ist. Nach Glasmann ist nämlich in einer mit Magnesium reduzierten Lösung das Vanadin ungenau in Form von V_2O_3 und in einer mit Zink reduzierten und darauf der Luft ausgesetzten Lösung in Form von V_2O_2 vorhanden. Gooch und Edgar haben dagegen gefunden, daß eine Lösung, die Vanadium in Form von V_2O_2 enthält, auch nicht für Augenblicke der Luft ausgesetzt werden darf, ohne daß Oxydation eintritt.

Wr. [R. 498.]

Graham Edgar. Die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander. (Z. anorg. Chem. **58**, 375—377. [Mai] Dez. 1908. New Haven.) [Aus dem amerikanischen Journal Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.] Auf Grund seiner Versuche ist Verf. (vgl. Z. anorg. Chem. **58**, 39) zu folgender Ausführungsform gelangt, die gute Resultate ergibt: 75 ccm der Vanadin-Molybdänsäurelösung, enthaltend 0,05—0,2 g Natriumvanadat und 0,1—0,2 g Ammoniummolybdat, werden mit 2—3 ccm starker Schwefelsäure angesäuert und siedend heiß mit schwefliger Säure behandelt, bis die Lösung klar blau gefärbt erscheint (durch V_2O_4). Die Molybdänsäure wird dabei nicht reduziert. Die überschüssige schweflige Säure wird durch Kochen im Kohlensäurestrom entfernt. Das gebildete V_2O_4 titriert man sodann mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat. $5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 3H_2O$. — Nun werden 100 ccm heißes Wasser, 125 ccm 2,5%ige Schwefelsäure, hierauf die titrierte Lösung und danach wieder 100 ccm Schwefelsäure und 200 ccm Wasser langsam durch die Säule des Jones'schen Reduktors gegossen; die Vorlage enthält eine Eisenalaunlösung. Die heiße Lösung wird mit Phosphorsäure versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat titriert. Da im Reduktor das V_2O_5 zu VO_2 reduziert wird, so muß man die dreifache Anzahl der bei der ersten Titration verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat von der bei der zweiten Titration verbrauchten abziehen. Die Differenz gibt die zur Oxydation von Mo_2O_3 zu MoO_3 verbrauchte Menge Permanganat an. Wr. [R. 484.]

F. A. Gooch und L. H. Weed. Die Bestimmung von Chrom als Silberchromat. (Z. anorg. Chem. **59**, 94—96. Mai 1908. New Haven.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Verff. haben gefunden, daß die Fällung von Silberchromat quantitativ ist, wenn man nur wenig Essigsäure zum Ansäuern der Lösung benutzt, dagegen einen großen Überschuß von Silbernitrat zusetzt. Wenn solch ein Niederschlag auf dem Filtertiegel gesammelt und mit einer verd. Silbernitratlösung ausgewaschen wird, so löst sich das Silberchromat nicht auf, und das anhaftende Silbernitrat kann durch vorsichtiges Auswaschen mit Wasser entfernt werden, ohne daß der Niederschlag merklich angegriffen wird. Verff. haben eine Anzahl Ana-

lysen nach diesem Verfahren ausgeführt und gute Resultate erhalten. Die Kaliumbichromatlösung wird zum Sieden erhitzt, tropfenweise mit Silbernitrat in großem Überschuß versetzt und dann das Gemisch wieder zum Sieden erhitzt. Hierauf wird Ammoniak zugefügt, bis die klare Flüssigkeit farblos wird und Lackmuspapier blau färbt, worauf man vorsichtig Essigsäure zusetzt bis zur deutlich sauren Reaktion gegen Lackmus. Nach halbstündigem Stehen wird auf Asbest abfiltriert (Filtertiegel), zuerst mit verd. Silbernitratlösung, dann mit 30—40 ccm Wasser in kleinen Portionen ausgewaschen und getrocknet (ca. 135°).

Wr. [R. 492.]

H. D. Newton. Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titanosulfat. (Z. anorg. Chem. **58**, 378—380. [Mai] Dez. 1908. New Haven.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Die Ferrisulfatlösung wird, nachdem etwa vorhandene Salzsäure entfernt ist, in der Kälte mit Titanosulfatlösung behandelt. Der Überschuß des Titanosalzes wird durch Wismutoxyd zerstört, das überschüssige Wismutoxyd, sowie das reduzierte Wismut abfiltriert, das Filtrat in ca. 1 l kalten Wassers aufzufangen und mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat titriert. Ein stets im Titansulfat vorhandener Eisengehalt muß berücksichtigt werden. Wr. [R. 487.]

Graham Edgar. Die Bestimmung von Eisen und Vanadium nebeneinander. (Z. anorg. Chem. **59**, 74—78. April 1908.) [Aus dem Am. J. of Science ins Deutsche übertragen von J. Koppell-Berlin.]

Das Gemisch von Ferrisulfat- und Vanadinsäurelösung wird mit schwefliger Säure behandelt bis zur Blaufärbung. Hierbei wird die Vanadinsäure zu V_2O_4 und das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert. Dann versetzt man mit verd. Schwefelsäure und kocht die schweflige Säure unter Einleiten von Kohlensäure fort. Nach dem Abkühlen wird mit Permanganat titriert bis zur gelbgrünen Färbung, dann bei 70 — 80° die Titration vollendet. Sodann wird die Lösung durch eine Säule von amalgamiertem Zink in einen langen Jones'schen Reduktor gegossen, dessen Vorlage mit Ferrisulfatlösung beschickt ist. Dabei wird die Vanadinsäure zu V_2O_2 und das Ferrisalz wieder zu Ferrosalz reduziert. Man titriert nun wieder mit Permanganat (nach Zusatz von Phosphorsäure zur Aufhebung der Farbe des Eisenoxydsalzes), bis die Farbe der Flüssigkeit von Blaugrün in Gelb übergeht, erwärmt auf 70° und vollendet die Titration. Die Differenz der ersten und zweiten Titration gibt an, wieviel Kubikzentimeter zur Oxydation des V_2O_2 zu V_2O_4 gebraucht worden sind. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate zeigen, daß Eisen und Vanadium auf die beschriebene Weise leicht nebeneinander bestimmt werden können. Wr. [R. 495.]

Harald G. Colman. Handelsanalyse von Ferrocyaniden. (Analyst **33**, 261—272. Mai [Juli] 1908.)

Verf. bespricht die für Ferrocyanide in Frage kommenden Methoden: 1. Die direkte Methode durch Titration mit Kupfer- oder Zinksulfat von Knublauch (J. Gasbel u. Wasserversorg. **33**, 450); 2. die Bestimmung des vorhandenen Eisens und Berechnung des Ferrocyanids aus den erhaltenen

Eisenwerten nach Dittrich und Hassel (Berl. Berichte **36**, 1929) und 3. die Bestimmung der Blausäure und Berechnung des Ferrocyanids daraus nach Feld (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **47**, 565). Die K n u b l a u c h s c h e Methode ist sehr leicht auszuführen und die Resultate sind ziemlich genau. Sie ist also zur Fabrikationskontrolle sehr geeignet. Zur Bestimmung des Kaufwertes ist sie dagegen weniger zu empfehlen, da sie einige Übung in der Ausführung erfordert. Dagegen eignet sich die Methode von Feld für Handelszwecke sehr gut, vorausgesetzt, daß die andern Cyanverbindungen (besonders die Carboylferrocyanide) vorher entfernt werden. Hat man einmal die nötigen Lösungen hergestellt, so ist die Analyse leicht, schnell und sehr genau auszuführen. Die Eisenmethode endlich gibt zu hohe Resultate und ist deshalb für genaue Bestimmungen nicht zu verwenden.

Wr. [R. 640.]

F. A. Gooch und F. B. Beyer. Die Anwendung des Filtertiegels bei der Elektrolyse. (Z. anorg. Chem. **58**, 65—72. [März] Dez. 1908 New Haven.) [Übersetzung aus dem Am. J. of Science von J. K o p p e l - Berlin.]

Um lockere, an der Elektrode nicht festhaftende elektrolytische Niederschläge sicher zur Wägung bringen zu können, schlagen Verff. vor, die elektrolytische Zelle so anzuordnen, daß dabei Filtertiegel von Platin (oder Porzellan) zur Anwendung kommen. Die Anordnung ist so gedacht, daß ein Filtertiegel mit dichtangesetztem Untersatz als Gefäß für den Elektrolyten und gleichzeitig als Kathode (bei Superoxydniederschlägen als Anode) dient.

Der Rauminhalt des Tiegels wird durch einen passend aufgesetzten Glaszylinder nach Bedürfnis vergrößert. Nach Beendigung der Elektrolyse kann der Tiegel auf eine Saugflasche aufgesetzt, der Elektrolyt abgesaugt und der Niederschlag ausgewaschen werden. Die vier beschriebenen Anwendungsformen unterscheiden sich nur in unwesentlichen Einzelheiten. Wr. [R. 496.]

R. Kempf. Ein neuer Vakuumexsiccator. (Chem.-Ztg. **33**, 145. 9./2. 1909.)

Der neue mehretagische Vakuumexsiccator der Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf will einerseits den Übelstand der gewöhnlichen Exsiccatoren, zu wenig Raum zu bieten, vermeiden, andererseits auch dem Mißstande der üblichen mehretagischen Exsiccatoren begegnen, daß sie beim Öffnen heftige Erschütterungen erleiden. ö. [R. 747.]

Heber- oder Gefäßbarometer. (Nr. 205 178. Kl. 42l. Vom 20./8. 1907 ab. A d a l b e r t B e c k e r t in Rees a. Rh.)

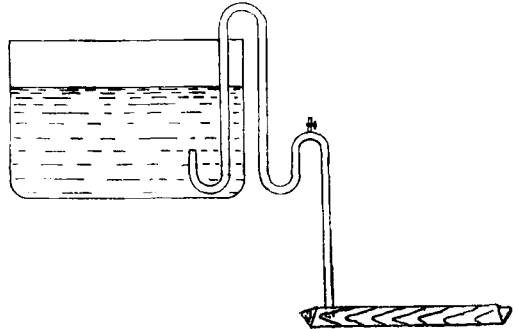
Patentspruch: Heber- und Gefäßbarometer, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppe des unteren Quecksilberniveaus, gege-

benenfalls unter Einschaltung optischer Ablesevorrichtungen, so in die Nähe des oberen Niveaus gespiegelt wird, daß beide gleichzeitig gesehen werden können. —

Mit der Spiegelkombination kann eine Linsenkombination zur Vergrößerung der Marke verbunden sein. Die ganze Anordnung ist zweckmäßig in einem auseinanderschließbaren Rohrrängebracht.

W. [R. 653.]

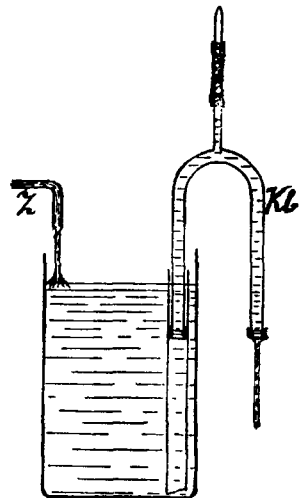
Karl Reinhardt. Automatische Hebereinrichtung. (Chem.-Ztg. **33**, 40. 12./1. 1909. Lüneburg.) Die automatische Hebereinrichtung (s. Figur) eignet sich besonders zum ständigen Nachfüllen von



Bassins, zum Abziehen der überstehenden Flüssigkeit bei Fällungen, Mutterlaugen, schlammigen Niederschlägen usw., wo das Absetzen der festen Massen erst allmählich erfolgt. ö.

H. Rebenstorff. Eine Verwendung des gefüllt bleibenden Hebers. (Chem. Ztg. **33**, 50. 14./1. 1909. Dresden.)

Um das beim Auswässern von Gegenständen durch Salzaufnahme schwerer gewordene Wasser beständig vom Boden des Gefäßes abzuhelen und dabei doch das Niveau der Oberfläche unverändert zu erhalten, wird der von einer Stativklemme Kl (s. Fig.) festgehaltene Heber in ein etwas weiteres Rohr eingesenkt, das im Gefäß aufrecht steht. (Bezug des Hebers bei Gust. Müller in Ilmenau.) ö.



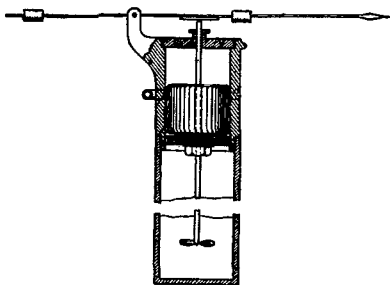
Vorrichtung zur Bestimmung der Zähigkeit flüssiger Körper. (Nr. 207 177. Kl. 42l. Vom 8./2. 1906 ab. W. G r a a f f & C o m p a g n i e G. m. b. H. in Berlin, und H a n s M i k o r e y in Schöneberg. Zusatz zum Patente 205 235 vom 17./3. 1905.)¹⁾

Patentspruch: Vorrichtung zur Bestimmung der Zähigkeit flüssiger Körper nach Patent 205 235, dadurch gekennzeichnet, daß die auf der Welle

¹⁾ Diese Z. **22**, 450 (1909).

der Meßschraube befestigte Antriebsturbine in achsialer Richtung in ihrem Gehäuse frei beweglich gelagert ist. —

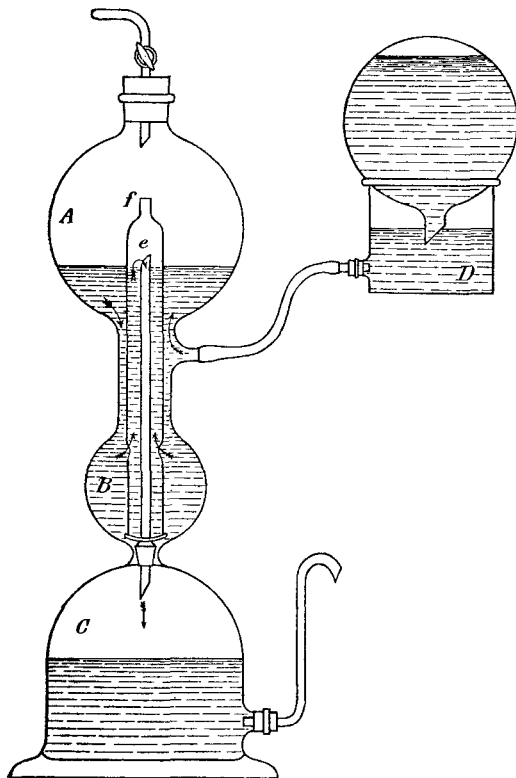
Bei der Einrichtung nach dem Hauptpatent bedingte die Lagerung der Turbine und die Gleitführung für die Meßschraubenwelle in der Turbinen-



achse eine erhebliche Reibung, durch welche die Empfindlichkeit der Meßvorrichtung beeinträchtigt wurde. Bei der vorliegenden Anordnung schwebt die Turbine in der Arbeitsstellung frei, und es tritt eine Reibung nur in den Zapfen der Welle für die Meßschraube ein. *Kn.* [R. 870.]

M. Gasnier. Apparat zur gleichmäßigen Erzeugung von Gasen in der Kälte. (Bll. Soc. chim. 4, 56—58. 20./1. 1909.)

Die Apparate von St. Claire-Deville, Kipp und Wartha geben unter abnehmendem Druck veränderliche Mengen von Gas, erfordern eine ge-



wisse Überwachung und funktionieren verhältnismäßig kurze Zeit. Verf. bieten einen Apparat an, der diese Nachteile vermeidet. Seine Anwendung ist aus der obenstehenden Figur ohne weiteres ersichtlich. *ö.* [R. 531.]

Alfred Stock. Die Quecksilberwanne, ein zu wenig bekanntes, nützliches Hilfsmittel bei gasanalytischen Arbeiten. (Berl. Berichte 41, 3834 [21./11. 1908].)

Bei allen gasanalytischen Arbeiten leistet die Quecksilberwanne durch die Einfachheit ihrer Handhabung vorzügliche Dienste. Verf. gibt eine eingehende Beschreibung der Quecksilberwanne und der Arbeitsweise. Es werden die einzelnen gasanalytischen Operationen dargestellt und durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. *Kaseltz.*

1. 3. Pharmazeutische Chemie.

Otto Schmatolla. Liquor Ferri albuminati. (Pharm. Ztg. 54, 96—97. 3./2. 1909. Berlin.)

Verf. entwirft zunächst einen Überblick über die Literatur vom Lq. Ferri albuminati von Gmelin 1826 bis Beysen 1908¹⁾. Danach behandelt er die Herstellung genannten Präparats. Er unterscheidet zwei Arten von Eisenalbuminatflüssigkeiten: 1. Die Lösungen des einfachen Albuminats z. B. nach Beysen. 2. Die Lösungen des doppelten oder mehrfachen Albuminats; das sind die Auflösungen des einfachen in mehr oder weniger überschüssigem Eiweiß. Ein solches Präparat ist der Liquor Drées. Ein guter Liquor Ferri albuminati braucht nicht klar zu sein. *Fr.* [R. 757.]

F. Zernik. Mergandol. (Apotheker-Ztg. 24, 98—99. 6./2. 1909. Berlin.)

Mergandol des chemischen Laboratoriums Alfred Koch, Berlin, ist nicht, wie angegeben, die Lösung eines Quecksilber-Natriumglycerates in Glycerin, sondern lediglich eine Lösung von 0,5 Gewichtsteilen Quecksilberchlorid und 0,1 Gewichtsteil Chlornatrium in 100 Gewichtsteilen wasserhaltigem Glycerin. Jeder Kubikzentimeter Mergandol enthält somit nicht 3,5 mg, sondern über 4,4 mg Quecksilber; dagegen enthält 1 Gramm Mergandol 3,6 mg Quecksilber. *Fr.* [R. 753.]

Verfahren zur Herstellung von tierische Eiweißstoffe und Quecksilbersalze enthaltenden Salben. (Nr. 207 275. Kl. 30h. Vom 30./10. 1906 ab. A. Leydecker in Westend b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von tierische Eiweißstoffe und Quecksilbersalze enthaltenden Salben, dadurch gekennzeichnet, daß die Quecksilbersalze zunächst mit Fetten verrieben und die so erhaltenen Salben darauf mit tierischem Eiweiß versetzt werden. —

Durch das Verfahren wird vermieden, daß die Quecksilbersalze des Präparats mit dem Eiweiß des Organismus in schädlicher Weise reagieren und für die beabsichtigte Wirkung verloren gehen. Wesentlich ist, daß zuerst die Quecksilbersalze mit dem Fett verrieben und dann erst das Eiweiß zugesetzt wird. Es treten alsdann noch nicht 10% beispielsweise des Sublimats mit dem Eiweiß in Reaktion. Wenn man dagegen zuerst Eiweiß und Fett verreibt oder Eiweiß und Sublimat zuerst mischt und dann Fett zusetzt, so werden viel größere Mengen Sublimat an das Eiweiß gebunden.

Kn. [R. 875.]

¹⁾ Pharm. Ztg. 1908, 1023.

F. Zernik. Irrigaltabletten. (Apothekerztg. 24, 61. 23./1. 1909. Berlin.)

Irrigaltabletten, „Holzessig in fester Form“ der Firma H. Barkowski, Berlin, bestehen nach Verf. im wesentlichen aus einem parfümierten Gemisch von teilweise entwässertem Natriumacetat mit geringen Mengen Holzteer und Creosot; letzteres anscheinend mittels Magnesia in feste Form gebracht. Verf. stellt es als fraglich hin, ob die alkalisch reagierende Lösung von 1—2 Irrigaltabletten in 1 l Wasser geeignet ist, den Holzessig vollwertig zu ersetzen. *Fr.* [R. 552.]

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Terpeneol. (Nr. 207 576. Kl. 23c. Vom 24./1. 1906 ab. Franz Fritzsche & Co. in Hamburg-Uhlenhorst.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Terpeneolpräparaten, dadurch gekennzeichnet, daß zu gewöhnlichen Grundseifen, mit Ausnahme der sog. „Derizineseifen“, über die parfümistischen Bedürfnisse hinausgehende große Mengen Terpeneol zugesetzt werden. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß das als bakterizides Mittel wertvolle Terpeneol in ausreichenden Mengen mit Seife gemischt werden kann, ohne daß Lösungsvermittler, wie Alkohol, Glycerin oder dgl. notwendig sind, oder eine besondere Seife angewendet werden muß, wie man bisher angenommen hatte. *Kn.* [R. 958].

Verfahren zur Herstellung jodhaltiger Produkte aus Aldehyden und Ketonen. (Nr. 206 330. Kl. 12c. Vom 30./6. 1906 ab. Dr. J. Hertkorn in Langschede.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung jodhaltiger Produkte aus Aldehyden und Ketonen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ketonen oder deren Derivate mit Jod oder Jod abgebenden Mitteln behandelt. —

Die Produkte sollen als Ersatz des Jodoforms dienen, dem gegenüber sie den Vorzug haben, die tierische Haut nicht zu färben und vollkommen reiz- und geruchlos zu sein. Sie wirken dabei dauernd antiseptisch. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen eingehend erläutert. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Wismutsalzen von Bromsubstitutionsprodukten des Brenzcatechins. (Nr. 207 544. Kl. 12g. Vom 11./4. 1908 ab. [Heyden].)

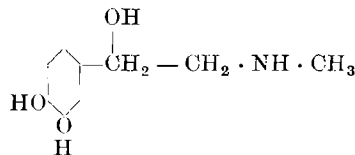
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Wismutsalzen von Bromsubstitutionsprodukten des Brenzcatechins, darin bestehend, daß man Di-, Tri- oder Tetrabromsubstitutionsprodukte des Brenzcatechins nach den für die Darstellung organischer Salze bekannten Methoden in Wismutsalze überführt. —

Während das als Jodoformersatzmittel vorgeschlagene Tribromphenolwismut (Xeroform) zwar nicht so intensiv riecht wie Jodoform, aber doch nicht geruchlos ist und, innerlich genommen, ein brennendes Gefühl durch Abspaltung von Tribromphenol verursacht, ist das vorliegende Produkt vollständig geruch- und geschmacklos.

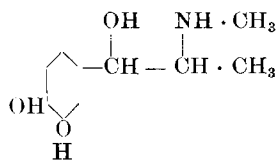
Kn. [R. 957.]

C. Mannich. Synthesen in der Reihe des Adrenalins. (Apothekerztg. 24, 60—61. 23./1. 1909. Berlin.)

In einer vorläufigen Mitteilung berichtet Verf. über synthetische Versuche in der Adrenalinreihe. Diese erstrecken sich auf die Darstellung einer Anzahl Basen vom Typus des Adrenalins nach dem Verfahren Eugenol-Isoeugenolmethyläther-Dibromid- β -Methyladrenalin. Für eine ähnliche Base wie die letztere, die sich vom Adrenalin nur durch den Mehrgehalt einer Methylgruppe in der Seitenkette unterscheidet, die Reaktionen des Adrenalins gibt, hingegen den Blutdruck nicht steigert, hat Verf. den Konstitutionsbeweis geführt, so daß an der Struktur des Körpers nicht zu zweifeln ist.



Adrenalin

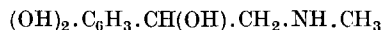


β -Methyladrenalin.

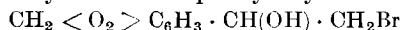
Über zwei andere Wege, die von den Dibromiden in die Adrenalinreihe führen, gedenkt Verf. später zu berichten. *Fr.* [R. 551.]

Karl Böttcher. Eine neue Synthese des Suprarenins und verwandter Verbindungen. (Berl. Berichte 42, 253—266. 23./1. 1909.; Höchst a. M.)

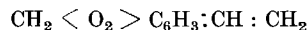
Das Suprarenin, die synthetische Nebennierenbase, besitzt die Zusammensetzung



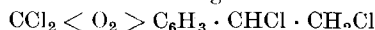
und ist demnach α -[3, 4-Dioxyphenyl]- α -oxy- β -methylaminoäthan. Der Methylenäther desselben ist von Barger und Jowett durch Einwirkung von Methylamin auf Piperonyläthylenbromhydrin



dargestellt worden. Verf. ging von diesem Bromhydrin oder dem entsprechenden Chlorhydrin aus (erhalten aus Vinylbrenzcatechinmethyläther



durch Addition von zwei Chloratomen und nachherigen Ersatz des einen Chloratoms durch die (OH)-Gruppe mittels Aceton und Wasser) und führte dieselben durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid in tetrahalogenierte Verbindungen



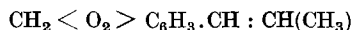
über. Diese geben durch Einwirkung von wässrigem Aceton unter Aufspaltung und gleichzeitigem Ersatz des α -ständigen Chloratoms in den Körper



über, welcher durch Austausch des Halogenatoms gegen die $\text{NH}(\text{CH}_3)$ -Gruppe in Suprarenin übergeführt wird. In ähnlicher Weise wurden aus dem Pseudosafrol



und aus dem Isosafrol



α -oder β -Methylsuprarenin, fernerhin noch ein Monobromsuprarenin gewonnen. Diese drei substituierten Suprarenine zeigen nicht die dem Suprarenin eigene pharmakologische Wirkung. *pr.*

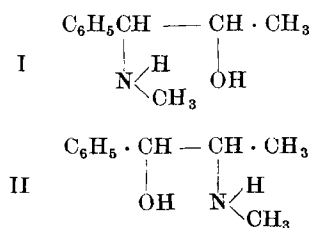
Verfahren zur Reinigung von Nebennierenauszügen oder Nebennierenextraktlösungen. (Nr. 207 467. Kl. 30h. Vom 19./8. 1903 ab. Dr. E d u a r d R i t s e r t in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Nebennierenauszügen und Nebennierenextraktlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß derartige Lösungen mit bestimmten Mengen von Alkohol und Äther, Alkohol und Benzin oder Alkohol und Ligroin in einen Gleichgewichtszustand gebracht werden, der es ermöglicht, einerseits durch Ausschütteln mit kleineren Mengen Kochsalzlösung oder ähnlich wirkenden wasserentziehenden Mitteln die wasserlöslichen Verunreinigungen, andererseits durch Zufügen großer Mengen von Äther, Benzin und Kochsalzlösung die Abscheidung der äther- oder benzinlöslichen Verunreinigungen herbeizuführen.

Bisher wurde bei der Gewinnung des blutdrucksteigernden Prinzips der Nebenniere durch die benutzte Behandlungsweise die ursprünglich wasserlösliche wirksame Substanz als wasserunlösliche Base gefällt. Nach vorliegendem Verfahren erhält man dagegen ein wasserlösliches Produkt, ohne daß, wie bei der Herstellung der bereits vorgeschlagenen spirituösen Auszüge mit Zusätzen von Glycerin und Borsäure (Pharm. Ztg. 1903, 635) Verunreinigungen in dem Präparat zurückbleiben. Wenn nach dem Ausschütteln mit Kochsalzlösung oder dgl. zur Entfernung der wasserlöslichen Verunreinigungen große Mengen von Äther, Benzin und Kochsalzlösung zugesetzt werden, so entmischt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich unten die wässrige Nebennierenflüssigkeit, oben die Äther- oder Benzinschicht mit den hierin löslichen Verunreinigungen aus. *Kn.* [R. 955.]

Hermann Emde. Zu J. Gadamer: Über die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin. (Ar. d. Pharmacie 247, 54—55. 16./1. 1909. Braunschweig.)

Verf. betont, daß er es früher nicht als feststehend, sondern für nicht ausgeschlossen bezeichnet habe, daß sich die Umlagerung von Ephedrin und Pseudoephedrin aneinander unter dem Einflusse von Salzsäure an demjenigen asymmetrischen C-Atom vollzieht, an dem sich die basische Methylimidgruppe befindet. Die definitive Entscheidung hierüber kann nach s. E. erst dann fallen, wenn die Konstitutionsfrage des Ephedrins gelöst ist, ob die Formel I oder II diesem entspricht:



Der Beweis dafür, daß die erste Formel die Konstitution des Ephedrins und des Pseudoephedrins wiedergibt, hofft Verf., in Bälde erbringen zu können. *Fr.* [R. 549.]

E. Schmidt. Über das Scopolin. (Ar. d. Pharmacie 247, 79—80. 16./1. 1909. Marburg.)

Das aus dem Scopolin leicht erhaltliche Hydroscopolin geht durch Oxydation mit Chromsäure in eine Dicarbonsäure des Methylpiperidins über. Hieraus lassen sich bestimmte Schlüsse über die Stellung der beiden im Hydroscopolin vorhandenen Hydroxylgruppen ziehen. Zur Identifizierung der Säure wurde zunächst α, α' -Pyridindicarbonsäure dargestellt und diese auf elektrolytischem Wege reduziert, wobei zwei isomere hydrierte Dicarbonsäuren entstehen. Ausführliche Mitteilungen werden seitens des Verf. in Aussicht gestellt, sobald die Methylierung dieser hydrierten Säuren abgeschlossen ist. *pr.* [R. 733.]

E. Bourquelot und H. Hérissé. Über das Bakankosin, ein durch Emulsion spaltbares Glykosid aus den Samen von Strychnos vacuua Baill. (Ar. d. Pharmacie 247, 56—64. 16./1. 1909. Berlin.)

Verff. haben aus den Samen von Strychnos vacuua reine Krystalle eines Glykosides erhalten, das sie mit Rücksicht auf den Namen Bakanko, mit dem die Eingebornen auf Madagaskar die Stammpflanze bezeichnen, B a k a n k o s i n nennen. Die Ausbeute an Rohbakankosin betrug aus reifen Samen 0,92% und aus unreifen 3,6%. Aus Wasser scheidet sich das Glykosid in großen schweren Krystallen des rhombischen Systems, aus heißem Alkohol in filzigen Nadeln aus. Das lufttrockene Bakankosin besitzt bitteren Geschmack, schmilzt zunächst scharf bei 157°, wird wieder fest und schmilzt dann vollständig bei etwa 200°. Es ist löslich in Wasser, Äthyl-, Methylalkohol und Essigäther, fast unlöslich in Äther. Bakankosin enthält ein Molekül Wasser, entsprechend 4,80%. — Die Formel lautet: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Nach den bisherigen Studien ist die Spaltung des Bakankosins im folgenden Sinne wahrscheinlich:

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}(?)$.
In Brechnuß wurde das Bakankosin bisher nicht nachgewiesen. Giftig ist es nicht. *Fr.* [R. 550.]

L. Rosenthaler und R. Meyer. Zur Kenntnis glykosidhaltiger Extrakte. (Ar. d. Pharmacie 247, 28—49. 16./1. 1909. Straßburg i. E.)

Galenische Präparate, besonders Tinkturen und Extrakte, wirken oft schwächer als das Rohmaterial, aus dem sie hergestellt wurden. Die Gründe hierfür sind: 1. Die leichte Zersetzlichkeit vieler Glykoside. 2. Die gleichzeitige Anwesenheit von Pflanzensäuren und Enzymen neben den Glykosiden. 3. Die Gelegenheit der Einwirkung genannter glykosidzerstörender Agenzien auf die Glykoside, während der Darstellung galenischer Präparate. Verff. haben nun festgestellt: 1. Glykoside können während der nach den üblichen Methoden erfolgenden Extrakt Darstellung zersetzt werden. 2. Eine solche Zersetzung kann durch eine Vorbehandlung mit siedendem Weingeist vor allem bei Extr. Rhei., ferner bei Extr. Gentianae, Sagradae, nicht dagegen bei Extr. Frangulae vermieden werden. Bei Extr. centaury ist erwähnte Vorbehandlung schädlich. Calciumcarbonat übt weder einen nennenswerten glykosidschützenden noch einen schädlichen Einfluß aus, somit ist gegen die Benutzung dieses Stoffes zur Bereitung glykosidhaltiger Extrakte nichts ein-

zuwenden. 3. Für die Darstellung von Extr. gentianae, Sagradae, Rhei ist die Vorbehandlung der Drogen mit siedendem Weingeist zu empfehlen. *Fr.* **A. Beythien und P. Atenstädt. Über den Nachweis von Sadebaumöl.** (Z. Unters. Nahr. u.- Genußm. **16**, 677—679. 1./12. [28./10.] 1908. Dresden.)

Ein sicherer Nachweis des Sabinaöles wird sich neben dem charakteristischen Geruch mit Hilfe der hohen Verseifungszahl und der hohen spezifischen Drehung führen lassen. Letztere beträgt +50,0°, die Verseifungszahl 120,3. *C. Mai.*

A. Rathje. Vorläufige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Amapamilch. (Ar. d. Pharmacie **247**, 49—53. 16./1. 1909. Straßburg i. E.)

Amapamilch ist die Pflanzenmilch einer in Brasilien heimischen Apocynce, wahrscheinlich einer noch nicht genauer bestimmten Spezies des Genus *Hancornia*. Sie dient den südamerikanischen Indianern des Amazonengebietes als Heilmittel gegen Schwind-sucht. Sie besteht aus nichtisolierten Pflanzensäuren, Schleimsubstanzen, Zuckerarten, Geweberesten und Wasser; ferner an Alkohole gebunden oder frei, aus Ameisensäure, Essigsäure, Propion-

säure und Buttersäure; weiter aus Fettsäuren vom F. 53—54°; 63—64°, 69—70° und 78—79° wie Fettalkoholen; unter diesen Phytosterin, Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffabkömmlinge vom F. 120—121°, 196—197°, 200—201° und 205 206°. *Fr.* [R 548.]

Carl Pape. Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Morphins im Opium und in den Opiumpräparaten, mit besonderer Berücksichtigung der seit 1900 erschienenen Arzneibücher. (Auszug aus der Preisarbeit der Hagen-Buchholz-Stiftung.) (Apothekerztg. **24**, 70—73. 27./1. 1909 und **24**, 81 bis 82. 30./1. 1909. Braunschweig.)

Die Vorschriften der in den letzten acht Jahren erschienenen Arzneibücher zur Prüfung des Opiums und der Opiumpräparate auf ihren Morphingehalt beruhen auf verschiedenen Grundlagen und weichen sonst voneinander ab. Verf. prüfte die zur Verbesserung der betreffenden Verfahren gemachten Vorschläge nach und stellte fest, welchem dieser Verfahren der Vorzug gebührt. Die für Opium erhaltenen Morphinwerte sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Methoden	H. Beckurts ¹⁾ %	H. Beckurts ²⁾ %	Holland %	Dieterich I %	Abgekürzte Helfenberger %	Schweden %
Opium I	10,9989 11,0292	10,3453 10,374	10,1175 10,26	10,4375 10,44	10,4425 10,445 10,025 10,035 11,975 11,0	10,4025
„ II	—	—	—	—		
„ III	—	—	—	—		
„ IV	—	—	—	—		

Methoden	Schweiz %	Österreich %	Belgien %	D. A.-B. IV. %	Amerika %	
Opium I	10,4025 10,47 375	10,95 10,925	10,90 10,925	9,26 9,405 8,835 8,906 10,18 875 10,26 9,69	9,888 10,02	
„ II	—	—	—			
„ III	—	—	—			
„ IV	—	—	—			

Die bei den Untersuchungen der Opiumextrakte erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Methode	Ausbeute an Opium- extrakt %	Morphin- gehalt des Extrakts %	Bemerkungen
Niederlande	52,13	19,665 19,95	—
D. A.-B. . .	51,98	20,1 ¹⁾	¹⁾ Nach dem ab- gekürzten Hel- fenberger Ver- fahren.
Schweden .	51,8	20,0925 19,95	—
Schweiz . .	50,8	20,805 20,52	—
Österreich .	51,2	20,1 20,15	—

Fr. [R. 553.]

Carl Pape. Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Morphins im Opium und in den Opiumpräparaten, mit besonderer Berücksichtigung der seit 1900 erschienenen Arzneibücher. Schluß. (Auszug aus der Preisarbeit der Hagen-Buchholz-Stiftung.) (Apoth.-Ztg. **24**, 99—101. 6./2. 1909 Berlin.)

Übersicht über die Resultate der Morphinbestimmungen von 1. Tinctura Opii simplex und 2. Tinct. Opii crocata:

Laufende Nr.	Holland %	Abgekürzte Helfenberger Methode %	Schweden %	Schweiz %	Österreich %	Belgien %	D. A.-B. IV. %	Amerika %
1	0,9975	1,0425	1,026	1,04	1,04	1,0375	0,926	0,897 0,900
2	0,9975	1,045 1,04375	—	1,0425	1,0375	1,035	0,912 0,92625	—

Fr. [R. 755.]

¹⁾ Für wasserhaltiges Morphin berechnet.

²⁾ Für wasserfreies Morphin berechnet.

Utz. Die Farbenreaktionen zum Nachweis von Gurjunbalsam im Copaivabalsam. (Chem. Revue 15, 218—220. Sept. 1908. München.)

Auf Grund eingehender Versuche empfiehlt Verf. für den Nachweis von Gurjunbalsam im Copaivabalsam vor allem die Reaktion von J. L. Turner: „3—4 Tropfen des Balsams löst man in 3 ccm Eisessig, gibt einen Tropfen einer frisch bereiteten 10%igen Natriumnitritlösung zu und schichtet dann die Mischung sehr vorsichtig über 2 ccm konz. H_2SO_4 .“ Bei Anwesenheit von reinem Copaivabalsam ist die Eisessigschicht farblos bis gelb; Gurjunbalsam dagegen verursacht eine dunkelviolette Färbung. Nach Verf. ist jeder Copaivabalsam zu beanstanden, der trotz Erfüllung der Anforderungen des D. A.-B. die Turnersche Reaktion auf Gurjunbalsam gibt. Fr. [R. 754.]

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

C. Hartwich und Paul A. Du Pasquier. Beiträge zur Kenntnis des Tees. (Apoth.-Ztg. 24, 109—110 u. 119—121. 10./2. und 13./2. 1909. Berlin.)

1. Über den mikrochemischen Nachweis und die Verbreitung des Coffeins in der Tee pflanze: Coffein läßt sich nach Verf. in den verschiedenen Teilen der Tee pflanze am besten mittels der Goldchloridreaktion meist erst nach geeigneter Entfernung des Gerbstoffs nachweisen. Es entsteht das Coffeindoppelsalz als Niederschlag. Dieser zeigte sich im Blatt nicht in den Epidermen, sondern in den Palissaden, im Schwammparenchym, im Mittelnerv, in den Markstrahlen, im Phloemparenchym, in den Collenchymbelegen unter der Epidermis und sehr schwach in den Schließzellen der Spaltöffnungen, ferner deutlich in der Rinde, schwach in den Markstrahlen des Holzes besonders gegen das Mark zu, dagegen nicht im Mark selbst. Ähnlich war es in der Wurzel. Am coffeinreichsten sind Blätter, speziell die jungen. Junge Blätter aus Palla nza enthielten 3,7%, alte 1,35%. Die Abnahme im Gehalt an Coffein mit dem Alter wird durch weitere Befunde bestätigt. Holz und Rinde des Stammes und der Wurzel, ferner die Samenschalen und Keimblätter der Teesamen enthalten nur geringe Mengen Coffein. In den Blüten von Palla nza fanden sich im Kelch 2,39, in den Staubblättern 0,44 und in den ganzen Knospen 2,09% vor. 2. Über die physiologische Rolle des Coffeins in der Tee pflanze: Coffein dient nicht zum Aufbau des Eiweißmoleküls, sondern entsteht beim Zerfall desselben, vergleichbar mit dem Verhalten der Purinkörper im Tierreich. 3. Die wichtigsten Bestandteile des Teeblattes und ihre Veränderungen bei der Verarbeitung desselben: Für die Verwendung des Teeblattes als Genußmittel sind die Alkaloide, der Gerbstoff und das ätherische Öl von besonderer Wichtigkeit. Die Teekoster und Teetaster beurteilen den Tee nach dem Geruch und Geschmack des Aufgusses ohne Rücksicht auf den Coffeingehalt. Verf. bezeichnen dies als eine ver-

altete Methode ohne wissenschaftliche Grundlage. Alkoholische Getränke werden auch nicht nur nach Geruch und Geschmack, sondern nach dem Alkoholgehalt mit beurteilt. Zur quantitativen Bestimmung des Coffeins dürfte das Trocknen desselben über Schwefelsäure am rationellsten sein. Im Coffein wurde der Stickstoff nach Keller und nach Kjeldahl bestimmt. Parallelbestimmungen beider Verfahren weisen zuweilen recht große Differenzen auf. Der Gerbstoff des Tees besitzt mindestens zum Teil glykosidischen Charakter, kann also Digallussäureanhydrid nicht sein. Er wurde nach Fleck zu 13,57% im Mittel bestimmt. Das ätherische Öl des Tees präexistiert in den frischen Blättern nicht. Es entsteht erst durch einen Fermentationsprozeß, offenbar durch Hydrolyse aus glykosidischer Bindung. Im Handelstee ist ein Teil des Coffeins frei, der andere gebunden. Für die Wirkung des Tees und anderer ähnlicher Genußmittel kann die Frage nach dem Verhältnis zwischen freiem und gebundenem Coffein nicht gleichgültig sein. Das Coffein, das erst im Körper aus der ursprünglichen Verbindung abgespalten wird, dürfte besonders wirksam sein. Alle am Tee vorgenommenen Operationen, die die Menge des freien Coffeins erhöhen, müssen hiernach unrationell genannt werden. Verf. stellten sich weiter die Aufgabe, das Verhalten des Coffeins und des Gerbstoffs durch alle Phasen der Bereitung des schwarzen Tees zu verfolgen. Zur Abscheidung des Coffeins diente die Methode von C. C. Keller und zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Coffein diejenige nach Kjeldahl. Bei der Verarbeitung des frischen Materials mußten verschiedene im Text näher beschriebene Modifikationen Platz greifen.

Fr. [R. 756.]

I. 8. Elektrochemie.

Alois Berninger und Robert Edler. Vergleichende Untersuchungen an Bogenlampenkohlen für Gleichstrom. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. 18, 118—131 [1908]. Wien.)

Die Untersuchungen sollten das Verhalten der Kohlen bezüglich ihrer Lichtabgabe, ihres Abbrandes und des meßbaren Aschenrückstandes feststellen. Zugleich sollte der Ort des Lichtmaximums, sowie das Verhältnis der maximalen Lichtintensität zur mittleren sphärischen Lichtstärke ermittelt werden; auch war die Bestimmung der Stromdichte in den Kohlenstäben zu untersuchen. Der Abbrand wurde in Millimetern pro Stunde nach mehrstündiger Brenndauer an neuen, teilweise und stark abgebrannten Kohlen durch Längenmessung bestimmt. Zur Aschenbestimmung wurde alles Unverbrannte sorgfältig aufgefangen, auch jeder Flugstaubansatz sorgfältig abgepinselt. Lichtverteilungskurven und Wattverbrauch sind in 9 Figuren wiedergegeben, die übrigen Resultate in übersichtlichen Tabellen. Die maximale Lichtstärke wurde unter einem Winkel von $36,5^\circ$ gefunden. Das Verhältnis derselben zur mittleren hemisphärischen Lichtintensität blieb nahezu konstant, gleich ungefähr 1,89, so daß man durch Division der maximalen Lichtstärke mit 1,89 die mittlere hemisphärische Lichtintensität mit einem Fehler von $\pm 2,5\%$ berechnen kann.

Herrmann. [R. 528.]

Bleisuperoxydanode für elektrolytische Zwecke.

(Nr. 207 257. Kl. 12h. Vom 25./8. 1906 ab.

Dr. Paul Ferchland in Berlin. Zusatz zum Patente 206 329 vom 10./11. 1905).¹⁾

Patentansprüche: 1. Bleisuperoxydanode für elektrolytische Zwecke nach Patent 206 329, dadurch gekennzeichnet, daß als Leiter, auf die das Bleisuperoxyd niedergeschlagen ist, Körper aus Glas, Porzellan, Steinzeug oder ähnlichem nichtleitenden Material dienen, die mit einem leitenden Überzug von Bleisuperoxyd versehen sind.

2. Verfahren zur Herstellung der Leiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Körper aus Glas, Steinzeug, Porzellan oder ähnlichem nichtleitenden Material mit einem bleihaltigen Überzug (z. B. bleihaltiger Glasur) versehen werden, und daß dieser Überzug mit einem Oxydationsmittel behandelt wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Körper aus Glas, Steinzeug, Porzellan oder ähnlichem nichtleitenden Material zunächst mit einem aus Bleioxyd und einem Bindemittel bestehenden Überzug versehen, das Bindemittel mit einer das Bleioxyd oxydierenden Lösung entfernt, der oxydierte Überzug eingeschmolzen oder eingebrannt und hierauf von neuem oxydiert wird.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation des bleihaltigen Überzugs am Anfang auf rein chemischem, sodann auf elektrolytischem Wege erfolgt. *Kn.* [R. 872.]

Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden.

(Nr. 207 007. Kl. 12h. Vom 10./4. 1907 ab.

The General Electrolytic Parent Co., Ltd. in Middlewich [Gr.-Brit.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden, bei welchen zwischen der metallischen Zuleitung und dem äußeren Kohlenblock eine aus Kohle bzw. Graphit, sowie Harz bestehende Schutzschicht angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kohle- bzw. Graphit-Harzgemisch Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt wird, worauf die Masse nach Fertigstellung der Elektrode zweckmäßig in der Wärme getrocknet wird. —

Bei Kohlenelektroden mit Schutzschichten aus Kohle oder Graphit und Harz bildet sich infolge der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel für die Schutzschichtmassen mit den elektrolytischen Zersetzungsprodukten leicht Salzsäure. Dies fällt bei dem vorliegenden Verfahren fort, und außerdem läßt sich die Schutzmasse besser formen als diejenigen, die aus Kohle und Paraffin, Wachs oder dgl. bestehen. Von dem Tetrachlorkohlenstoff bleibt auch nach dem Trocknen eine gewisse Menge zurück, die aber durch den elektrolytischen Strom nicht zersetzt wird. Einige Ausführungsformen der Elektroden sind in der Patentschrift dargestellt. *Kn.* [865.]

II. 4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien.

W Funk. Kritische Studien über die Zersetzung des Feldspats. (Sprechsaal 42, 13—15; 27—28. 14. und 21./1. 1909. Meißen).

¹⁾ Diese Z. 22, 498 (1909).

Ein norwegischer Feldspat wurde mit Wasser in einer Trommel gemahlen und die nach dem Absitzen verbleibende trübe Flüssigkeit auf Alkali untersucht. Die Menge des auf diese Weise entziehbaren Alkalis ist von der Mahldauer abhängig, scheint aber nur bis zu einem gewissen Grenzwert zu wachsen. Trocken gemahlener Feldspat gibt nach kurzem Umrühren in Wasser auch nachweisbare Mengen Alkali ab. Die Zersetzung wird durch gleichzeitige Einwirkung der Kohlensäure gefördert. Geschmolzener Feldspat verhält sich wie der rohe, nur ist die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Ersteren größer. Ob auch andere Bestandteile, als Alkali, (SiO_2 , Al_2O_3), in Lösung gehen, konnte infolge der zu geringen gefundenen Spuren nicht genau festgestellt werden. Bei der Suspension feingemahlener Feldspats in Wasser entstehen kolloidale Zersetzungsprodukte, die durch Zusatz kleiner Mengen Säure gefällt werden. Die Zusammensetzungen der aus den Lösungen isolierten und bei 120° getrockneten Kolloide zeigen, daß es sich hier um wasserhaltige Zersetzungsprodukte des Feldspats handelt. Verf. stellte nach der Methode von H u n d e s h a g e n (diese Z. 22, 2405 [1908]) mikroskopische Untersuchungen verschiedener Feldspatproben an. Es war möglich, durch die diagnostische Färbemethode die basophilen Zersetzungsprodukte (der unzersetzte Feldspat ist als kristallinischer Körper nicht chromatophil) nachzuweisen. Ein Unterschied in der Intensität der Zersetzung konnte aber nicht festgestellt werden. Die Zersetzungsprozesse sind noch nicht genügend geklärt und erfordern weitere Forschung. *M. Sack.* [R. 647.]

H. Roesler. Über Kaolinbildung. (Tonind.-Ztg. 33, 76—77. 21./1. 1909.)

Nach Ansicht des Verf. vermag die von R o h l a n d (Tonind.-Ztg. 32, 2260 [1908]) vertretene und auf die Untersuchungen von S t r e m m e und H ä h n e l sich stützende „Grauerdentheorie“ (Kaolinbildung durch Zersetzung mit Moorwasser) die Frage nach der Ursache der Kaolinisierung nicht zu lösen, da diese Frage nicht nur eine chemische, sondern vor allem eine geologische ist. Ihre Lösung kann nur eine die chemischen Untersuchungen beachtende, genaue Betrachtung der allgemeinen geologischen, wie der speziellen tektonischen und petrographischen Verhältnisse der Kaolinvorkommen geben. Verf. führt einige Tatsachen an, die gegen die Grauerdentheorie sprechen.

M. Sack. [R. 649.]

O. Parkert. Über die Herstellung von Glasformen aus Kunststeinmasse. (Sprechsaal 42, 59—60. 4./2. 1909.)

Verf. gibt eine Vorschrift zur Herstellung einer Kunststeinmasse, die zur Anfertigung von Glasformen geeignet ist. Metallformen sind für manche Zwecke zu teuer, Holzformen zu wenig dauerhaft. In solchen Fällen empfiehlt es sich, zu genannter Kunststeinmasse zu greifen. *ö.* [R. 744.]

Valdemar Kjeldsen. Erfahrungen aus alten Zeiten und ihre Verwendung bei der heutigen Portlandzementherstellung. (Tonind.-Ztg. 33, 115—117. 30./1. 1909.)

Verf. stellte aus einer Rohmasse mit 33% CO_2 einen „hitzigen“ Zement her, der ein vorzüglicher, in

10 Minuten erhärtender Gießzement war, und auch langsambindend gemacht werden konnte, und dann, ohne fein gemahlen zu sein, beinahe die Festigkeit des kalkreichsten erreichte, so daß er dem letzteren vielfach vorgezogen wurde. Zur Erreichung der höchsten Festigkeit muß die Sinterung nicht möglichst weit, sondern nur so weit getrieben werden, daß die Klinker einen volumenbeständigen Zement geben. Man müßte den Zement entweder so kalkreich herstellen, daß ihm ein übermäßiges Sintern nichts schaden kann, oder so, daß man bis an die niedrigste Grenze einer wirklichen Sinterung gehen kann, ohne daß er treibt. Für das letztere ist ein kleiner Probeofen sehr empfehlenswert. Die Frage der Herstellung eines kräftigen kalkarmen Portlandzements verdient näher untersucht zu werden.

M. Sack. [R. 648.]

Verfahren zur gleichmäßigen Vermischung von Faserstoffen mit Portlandzement oder anderen ähnlichen Bindemitteln. (Nr. 206 888. Kl. 80b. Vom 30./9. 1905 ab. Franz Musil Edler von Mollenbruck in Linz a. D.)

Patentanspruch: Verfahren zur gleichmäßigen Vermischung von Faserstoffen mit Portlandzement oder anderen ähnlichen Bindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile miteinander trocken vermahlen werden. —

Nach dem Verfahren soll eine innige Mischung von Faserstoff und Zement erreicht werden, so daß die einzelnen Fasern mit Zementstaub umhüllt werden, und damit ein Aneinanderballen der Faserstoffe aufgehoben wird. W. [R. 861.]

II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

Verfahren, um Jelutong versand- und lagerungsfähig zu machen. (Nr. 206 222. Kl. 39b. Vom 13./7. 1907 ab. Hüttenbach & Co. in London.)

Patentanspruch: Verfahren, um Jelutong versand- und lagerungsfähig zu machen durch Überziehen mit einer nach dem Aufbringen mit härtenden Mitteln behandelten Gelatineschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Aufbringen des Überzuges den größeren Teil des im Jelutong enthaltenen Wassers durch Abpressen entfernt, den Preßrückstand unter möglichster Vermeidung weiterer Wasserverluste erwärmt und in geeignete Formstücke bringt. —

Durch das Verfahren wird der Mangel des Naturprodukts beseitigt, daß es wegen seines hohen Wassergehalts bei der Verpackung unnötigen Raum wegnimmt. Andererseits darf nicht alles Wasser entfernt werden, weil das Produkt sonst bröcklich wird und an Wert verliert. Kn. [R. 677.]

G. Hübener. Untersuchungen und Untersuchungsmethode von hartvulkanisierten Gummisorten. (Chem.-Ztg. 33, 144—145; 155—157. 9. u. 11./2. 1909.)

In den letzten Jahren sind verschiedene brauchbare Methoden ausgearbeitet worden, um bei Gummimischungen deren Wert durch Bestimmung ihres Gehaltes an Rohkautschuk festzustellen. Diese Methoden versagen aber, sobald es sich um vulkanisierten, d. h. schwefelhaltigen Kautschuk handelt. Auch die besonderen Methoden von Axelrod und B u d d e hat Verf. nicht geeignet gefunden.

Er möchte an ihre Stelle eine andere Methode setzen, die darauf beruht, daß der Kautschukgehalt einmal aus den an die zwei doppelten Bindungen der noch vorhandenen Kautschukkohlenwasserstoffmoleküle gelagerten Bromatomen, das andere Mal aus den an die übrigen Kautschukkohlenwasserstoffmoleküle gelagerten Schwefelatomen — dem Vulkanisationsschwefel — berechnet wird.

ö. [R. 748.]

II. 10. Fette, fette Öle, Wachsorten und Seifen; Glycerin.

Olivöl. (Pharm. Ztg. 54, 106. 6./2. 1909.)

Die außergewöhnlich geringen Erträge der Olivenerte werden zahlreiche Verfälschungen dieses wichtigen Öles nach sich ziehen. Verf. beschreibt eine einfache Methode, um Verfälschungen nachzuweisen. ö. [R. 742.]

J. Lifschütz. Eine Spektralreaktion auf Oleinsäure. (Z. phys. Chem. [Hoppe-Seyler], 56, 446—452. [Juni] Aug. 1908. Bremen.)

1 Tropfen Oleinsäure wird in 3—4 ccm Eisessig gelöst, mit 1 Tropfen 10%iger möglichst wasserarmer Chromsäurelösung in Eisessig versetzt, die Lösung mit 10—12 Tropfen konz. Schwefelsäure vermischt und stehen gelassen. Die zuerst grüne Färbung macht schnell einer violett- bis kirschroten Farbe Platz. Dieses Gemisch zeigt im Spektrum ein ziemlich dunkles breites Absorptionsband im Grün dicht am Blau, ein schmäleres dicht am Gelb und ein noch schmäleres zwischen Orange und Gelb. Das Spektrum ist scharf und klar und wird mit der Zeit immer dunkler, so daß oft eine Verdünnung der Lösung mit Eisessig nötig wird. — Die Gegenwart selbst großer Mengen der gesättigten Fettsäuren beeinträchtigt die Reaktion nicht. Die Reaktion hat sich auch zur quantitativen Bestimmung der Oleinsäure gut bewährt. Die Empfindlichkeit ist 1 : 10 000 bis 15 000. Wr. [R. 519.]

J. Freundlich. Die Analyse in der Stearinfabrikation. (Chem. Revue 15, 224. September 1908.)

Verf. bespricht in eingehender Weise alle Untersuchungen, die in der Stearinfabrikation vorkommen, beginnend mit der Analyse der Rohfette und sonstigen Rohmaterialien, sodann die Kontrollanalysen der Fabrikationsprodukte in sämtlichen Zwischenstadien bis zu den fertigen Endprodukten und Rückständen: Olein, Stearin (verschiedener Güte), Glycerin und Goudron. Salecker. [R. 611.]

Wittels und Welwart. Die Untersuchung und Bewertung von Walkölen. (Österr. Chem.-Ztg. 11, 328. 15./12. 1908. Wien.)

Die Öle haben gewöhnlich einen Gesamtfettsäuregehalt von 20—60%. Die bisher übliche Bewertung hiernach ist grundfalsch, vielmehr richtet sich der Wert nach dem Oleingehalt, da dieses sowohl eine größere Waschkraft besitzt als auch bessere Gerbung bewirkt als die aus sulfuriertem Ricinusöl hergestellte Fettsäure, die ebenfalls in den Walkölen enthalten ist. Letztere dient vorwiegend als Träger des Oleins, da sie ein besseres Lösungsvermögen für Mineralöl besitzt. — Die Bestimmung des Gehalts an Gesamtfettsäuren geschieht in üblicher Weise durch Verseifen mit 50%iger H_2SO_4 unter Zusatz von etwas Paraffin und Wägen des erkalteten und getrock-

neten Fettkuchens. Ein etwaiger Gehalt an Mineralöl, der auf diese Weise mit gefunden würde, läßt sich leicht mit Hilfe der Säure- oder Verseifungszahl des abgeschiedenen und gereinigten Fettsäuregemenges ermitteln. Das Verhältnis von Olein zu sulfurierter Ricinusölsäure kann man nach Feststellung der Acetylzahl des Gemenges (nach Lewkowitsch) — für die Ricinusölsäure liegt diese Zahl bei 150 — annähernd berechnen.

Salecker. [R. 613.]

II 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

Verfahren zur Herstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Fettsäure und einem Metallsalz. (Nr. 207 155. Kl. 12o. Vom 16./2. 1907 ab. Dr. Charles Weizmann in Manchester und The Clayton Aniline Co. Ltd. in Clayton bei Manchester [Engl.]. Priorität vom 5./4. 1906 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Fettsäure und einem Metallsalz, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalz Chlorzink anwendet, und zwar in einer Menge, die weniger als 10% vom Gewichte des Pinenchlorhydrats beträgt. —

Zur Darstellung von Isobornylester aus Pinenchlorhydrat mußte entweder Camphen als Zwischenprodukt hergestellt oder Pinenchlorhydrat mit mindestens der theoretischen Menge eines Metallsalzes einer organischen Säure umgesetzt werden. Bei vorliegendem Verfahren dagegen wird nur neben freier organischer Säure eine geringfügige Menge von Zinkchlorid angewendet, das nur katalytisch wirkt.

Kn. [R. 946.]

Verfahren zur Herstellung von Isoborneolestern aus Camphen und einbasischen organischen Säuren in Gegenwart von wässriger Schwefelsäure. (Nr. 207 156. Kl. 12o. Vom 23./6. 1907 ab. Albert Verley, Edouard Urbain und André Feige in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Isoborneolestern aus Camphen und einbasischen organischen Säuren in Gegenwart von wässriger Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion ohne erheblichen Überschuß über die theoretische Menge organischer Säure bei einer Temperatur von 20—30° durchführt und die verd. Schwefelsäure in einer zur Trennung des entstehenden Esters von der unveränderten organischen Säure genügenden Menge anwendet. —

Bei dem Verfahren von Bertram und Walbaum wurde Camphen mit einem großen Überschuß an Eisessig und mit Schwefelsäure erhitzt und dadurch in Isobornylester übergeführt, worauf nach Abscheidung der Schwefelsäure die Essigsäure durch Destillation wiedergewonnen werden mußte. Dies Verfahren war langwierig und kostspielig, und die wiedergewonnene Säure konnte, da sie nicht mehr ganz 100%ig war, nicht mehr dem gleichen Zweck dienen. Nach vorliegendem Verfahren dagegen wird nur mit einem geringen Überschuß an organischer Säure gearbeitet, und es bilden sich

zwei Schichten, deren obere den Isobornylester enthält, während die untere durch Zusatz der notwendigen Menge organischer Säure ohne weiteres wieder eine reaktionsfähige Säuremischung ergibt.

Kn. [R. 947.]

II. 12. Zuckerindustrie.

Vorrichtung zum Waschen von Rüben u. dgl. (Nr. 206 213. Kl. 89a. Vom 5./1. 1908 ab. Maschinenfabrik Grevenbroich in Grevenbroich, Rheinl.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Waschen von Rüben u. dgl., gekennzeichnet durch eine Führungsbahn c innerhalb eines feststehenden Gefäßes, durch welches dem Gut eine rotierende Bewegung entlang der Gefäßwand erteilt wird.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Eintrittsstutzen f am oberen Teil des Gefäßes tangential zur Gefäßwandung, unter diesem die Austrittsöffnung g und zwischen beiden im Innern des Gefäßes eine nach innen geneigte, schneckenartige Führungsbahn c angeordnet ist, welche aus einer teilweise oder ganz durchlochten Platte oder aus Roststäben besteht und nach der Mitte des Gefäßes zu in einen Sammeltrichter o für Steine übergeht. —

Die Einrichtung hat den Vorzug, daß keine mechanisch bewegten Teile vorhanden sind.

Kn. [R. 676.]

Verfahren zur Reinigung von Rübensäften. (Nr. 205 370. Kl. 89c. Vom 2./12. 1906 ab. Heinrich Steffens in Zarkau b. Glogau.)

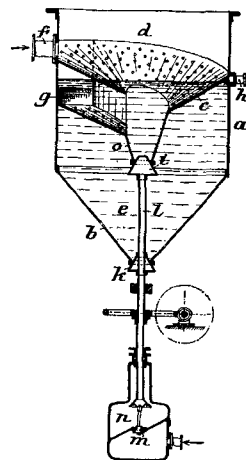
Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Rübensäften, dadurch gekennzeichnet, daß die zweckmäßig erhitzten Rübensäfte in Gegenwart von Kalk zunächst mit Luft und dann erst mit Kohlensäure behandelt werden. —

Die Bindung der durch Ätzkalk aus dem Rübensaft gefällten Stoffe an Kalk ist sehr viel fester, auch werden andere sonst noch im Saft gelöste bleibende Stoffe gefällt, wenn der mit Ätzkalk versetzte Rübensaft eine Zeitlang mit Luft in Berührung gebracht wird. Es genügt bei unzersetzten Rüben eine Zugabe von nur 0,6% CaO auf Rüben berechnet, um zu schäumen und durch die sich unmittelbar anschließende Behandlung der Flüssigkeit mit CO₂ einen reinen Saft zu erhalten. Der Schlamm ist leicht filtrierbar und leicht auszuwaschen.

W. [R. 657.]

Johann Tischtschenko. Eine neue Methode zur refraktometrischen Untersuchung von unreinen Zuckersirupen. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 59, 103—108. Februar 1909. Berlin.)

Die Verdünnung unreiner Sirupe mit Wasser behufs refraktometrischer Bestimmung des Trocken-



substanzgehaltes liefert in vielen Fällen Werte, die um 1,0—1,5% höher sind als die wahre Trockensubstanz, eine Differenz, die in erster Linie von der bei der Verdünnung eintretenden Kontraktion herrührt. Letztere wird vermieden, wenn man die dunklen Ablaufsirupe vor dem Refraktometrieren nicht mit Wasser, sondern mit einer reinen konzentrierten Zuckerlösung verdünnt, deren Konzentration vorher genau festgestellt wird. Man hat hierbei noch den Vorteil, daß die Reinheit des so verdünnten Ablaufsirups bedeutend größer ist als die des ursprünglichen Sirups, so daß der von der Anwesenheit der Nichtzuckerstoffe abhängige Beobachtungsfehler geringer ist; ferner wird das Abschätzen der vierten Dezimale erleichtert, dessen Fehler bei niedrigen Konzentrationen größer ist als bei höheren infolge der für niedrige Brechungs-exponenten engeren Teilung der Refraktometerskala. Eine Anzahl vergleichender Versuche des Verf. hat ergeben, daß die nach der vorgeschlagenen Methode ermittelten Zahlen nur um einige Zehntel Prozente höher sind als die wahre Trockensubstanz. Die Grenzlinie der totalen Reflexion ist scharf einstellbar. *pr.* [R. 730.]

H. N. Morse und W. W. Holland. Der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen bei 25°. (Am. Chem. J. 41, 1—19. Januar 1909. John Hopkins University.)

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse bei 0°, 5° und 10° bereits wiedergegeben worden sind (vgl. diese Z. 21, 2186 [1908]), erstrecken sich in der vorliegenden Abhandlung auf die Temperatur 25° und sind in 24 Tabellen verzeichnet. *pr.* [R. 565.]

C. S. Hudson. Die Bedeutung einiger zahlenmäßiger Beziehungen in der Zuckergruppe. (J. Am. Chem. Soc. 31, 66—86. Januar 1909. Washington.)

Es werden die Beziehungen erörtert, die sich zwischen den optischen Werten der verschiedenen isomeren Zucker und ihrer Derivate zeigen und in bestimmten Zahlen zum Ausdruck gebracht werden können. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt, deren Wiedergabe im Rahmen eines Referates nicht möglich ist. Daher muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. *pr.* [R. 564.]

II 14. Gärungsgewerbe.

A. Kopper. Zum Hefenmischverbot. (Chem.-Ztg. 33, 110. 30./1. 1909. Nagyvarad.)

Verf. bestätigt zahlenmäßig die schon von K u s s e r o w gemachten Angaben über die schädigende Wirkung der Beimischung von Stärke zur Hefe. Als eine andere Benachteiligung der Konsumenten nennt er den Verkauf von Bierhefe als Spirituspreßhefe. Er befürwortet dringend ein allgemeines Hefemischverbot und möchte, daß sich in dieser Hinsicht der bevorstehende internat. Kongreß für angewandte Chemie zu London bemühen würde. *ö.* [R. 532.]

Paul Kulisch. Einige Bemerkungen über das Auftreten von Nachgärungen in alten Weinen. (Landw. Ztg. 1908, Nr. 49. Sonderabdruck Colmar.)

Verf. macht Mitteilung über eine Nachgärung von altem Wein auf Kosten des Säuregehaltes, haupt-

sächlich auf Kosten des Gehaltes an Äpfelsäure. Als Endprodukt dieses physiologischen Vorganges sind bis jetzt Milchsäure und Kohlensäure bekannt. Die Entwicklung der letzteren kann dabei, wenn die Säurezersetzung eine sehr lebhaft ist, so stark sein, daß der Wein wie bei schwacher alkoholischer Gärung deutlich braust. Der Gesamtsäuregehalt wird durch diesen Vorgang im Wein erniedrigt, so daß die betreffenden Gewächse milder werden. Auch die Weinsäure kann in den Kreis dieser Zersetzungen einbezogen werden. Milchsäure wird auch in an sich gesunden Weinen, in welchen Äpfelsäure nicht wesentlich zersetzt wird, in erheblicher Menge gebildet. In der Regel zeigt sich der starke Säurerückgang und die damit zusammenhängende Nachgärung sehr bald nach der Hauptgärung. In ausgesprochenster Weise wurde diese Erscheinung an den Weinen des Jahrganges 1901 und 1902 beobachtet. Die Nachgärung ist nicht als Folge nicht zweckentsprechender Kellerbehandlung oder als eine fehlerhafte Erscheinung im Weine anzusprechen. Warme Lagerung der Weine nach der Hauptgärung begünstigt das frühzeitige Eintreten des Säurerückganges, kalte Lagerung verzögert ihn, namentlich aber sehr frühzeitiges Ablassen unter Anwendung starker Schwefelmengen. Der Abstich ist erst nach Beendigung der Nachgärung vorzunehmen. *H. Will.*

E. Kayser und A. Demolon. Einfluß der Lüftung auf die Bildung der flüchtigen Produkte bei der alkoholischen Gärung. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 1909 und Rev. d. viticult. 1909. Januar 1909. Sonderabdrücke. Paris.)

Verff. haben die Veränderungen, welche bei einer mehr oder minder starken Lüftung in einer vergorenen künstlichen Nährlösung (Malzkeimwasser mit 15,76% Zucker) vor sich gehen, untersucht. Sie verglichen dabei die Champagnehefe Nr. 3 mit der Ananashefe Nr. 221 von ausgesprochen aerobem Charakter. Die Lüftung spielt eine wesentliche Rolle bei der Bildung der flüchtigen Produkte, welche das Bukett vergorener Flüssigkeiten bilden. Der Aldehyd tritt dabei als ein Übergangsprodukt auf. Er nimmt bei Gegenwart von wenig Luft bei der Weinhefe zu, außerdem nimmt er merklich ab und verschwindet bei der Ananashefe vollständig. Es entsteht Essigsäure, und zwar in sehr bedeutenden Mengen bei der Ananashefe, insbesondere bei reichlichem Luftzutritt. Die Essigsäure verschwindet ihrerseits in bestimmten Fällen vollständig, ohne daß man sie in Form von Estern wiederfindet. Wahrscheinlich bildet sie eine Kohlenstoffquelle bei der Vermehrung der Hefe, wenn kein Zucker mehr vorhanden ist. Ein Teil der Essigsäure esterifiziert. Bei Gegenwart von viel Luft entgeht die Essigsäure der Esterifizierung, die Verbrennung wird begünstigt. Bei beschränktem Luftzutritt findet man mehr Ester. Zusatz von HgCl_2 , welches den Alkohol und die Säure vor Verbrennung schützt, begünstigt die Esterifizierung; dadurch wird es erklärlich, daß dem Maximum an Aldehyd ein Minimum an Estern entspricht, eine Tatsache, welche Verff. zuerst festgestellt haben. Verständlich ist es außerdem, daß es möglich ist, eine Verminderung mit darauffolgender Vermehrung der Aldehyde zu erhalten. In Beziehung auf die höheren Alkohole verhalten sich die beiden Hefen sehr verschieden; es werden

mehr von jenen bei großer Oberfläche der Kulturen erzeugt.
H. Will. [R. 614.]

H. van Laer. Neue Versuche über Schleimgärung.
(Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei. **11**, 730—742 [1908]. Berlin.)

Verf. hat im Jahre 1900 unter der Bezeichnung *Bacillus viscosus bruxellensis* eine Schleimgärung beschrieben, welche die Brauer von Brüsseler „Lambic“ und „Faro“ mit dem Namen „double face“ oder „tweeskinde“ bezeichnen. Verf. hat den Einfluß der Reaktion der Nährflüssigkeit auf die Schleimbildung untersucht. Er kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Eigenschaft des *B. viscosus bruxellensis*, die Bierwürze dickflüssig zu machen, wird stark beeinflusst durch die Reaktion der Lösung. Zusatz ganz geringer Mengen von Natronlauge zur Würze erhöht die Verschleimungsstufe der mit den Mikroben geimpften Flüssigkeit beträchtlich. Für jede Würze existiert eine Reaktion, bei welcher der Verschleimungsgrad einen größeren Wert (Optimum) erhält, und eine andere, bei welcher die Verschleimung unterbrochen wird, ohne daß der *Bacillus* aufhört seine Säurefunktion auszuüben. 2. Die Säuren hemmen und unterbrechen selbst die Schleimfunktion des *B. viscosus*, falls sie in genügender Menge vorhanden sind. Die durch Alkalien und Säuren ausgeübte Wirkung auf die Vergallertung der Würze, unter dem Einfluß der Mikroben, ist identisch mit derjenigen, welche man beim Studium der Enzyme macht. 3. Man kann durch Zusatz von Soda oder Kreide zu einer schon dick gewordenen Würze eine sekundäre Verschleimung hervorrufen; mit kohlensaurem Kalk ist die Dickflüssigkeit permanent und besonders deutlich. Die Zeit, nach deren Ablauf sich sekundäre Schleimgärung zeigt, ist sehr verschieden. 4. Die in den schleimigen Würzen unter dem Einfluß von Aceton gebildeten Niederschläge ergeben eine beträchtliche Menge Asche. Diese Besonderheit und noch anderes, wie die große Schleimigkeit der Würzen bei der sekundären Schleimgärung bei Gegenwart von Kreide, bringen besonders die Gallertbildung der Würzen der Erscheinung, welche als diastatische Koagulation bekannt ist, näher. Das Verschwinden der Schleimigkeit kann provisorisch mit einer Dekoagulation verglichen werden. 5. Während die Gegenwart einer Diastase (*Viscase*), welche die Eigenschaft hat, Würzen gallertartig zu machen, in den toten Zellkörpern nicht entdeckt werden konnte, findet man in den lebenden Zellen, welche diese besondere Erscheinung zeigen, alle typischen Eigenschaften der Enzyme.

H. Will. [R. 636.]

L. E. Hinkel. Der Nachweis von kleinen Mengen Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol.

(Analyst **33**, 417—419. Nov. 1908. London.)

Die üblichen Methoden zum Nachweis von kleinen Mengen von Methylalkohol neben Äthylalkohol bestehen darin, daß man das Gemisch oxydiert und dann den gebildeten Formaldehyd nachweist. (Pharm. Archives **4**, 86; Analyst **24**, 13 u. **28**, 148). Verf. hat jedoch gefunden, daß auch bei ganz reinem Äthylalkohol stets kleine Mengen Formaldehyd sich bilden, die indessen sehr gering sind, wenn man mit Ammoniumpersulfat oxydiert oder mit Chromschwefelsäure bei sehr großer Verdünnung. Er schlägt deshalb folgendes Verfahren vor: 1 ccm des Alkoholgemisches wird in einem kleinen Rund-

kolben mit 0,8 g Persulfat und 3 ccm verd. Schwefelsäure oder mit 1,5 g Kaliumbichromat und 1,5 g reiner Schwefelsäure versetzt. In beiden Fällen verdünnt man auf 20 ccm. Man verbindet den Kolben mit einem Kühler und destilliert über freier Flamme in 5 Probierröhrchen je 2 ccm ab. Die beiden ersten Röhrchen enthalten alles Acetaldehyd und werden verworfen. In die drei anderen gibt man wenige Tropfen einer 0,5%igen Morphinchloridlösung und vorsichtig konz. Schwefelsäure. Ist Formaldehyd vorhanden, so bildet sich ein violetter Ring an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten.

Wr. [R. 638.]

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

A. Mailhe. Zersetzung von Alkoholen durch Metalloxyde. (Chem. Ztg. **39**, 18—19. u. 29.—31./1. 1909. Toulouse.)

Anschließend an eigene Arbeiten (Chem.-Ztg. **32**, 229) und solche von *Ipatiew* (Berl. Berichte **35**, 1047), *Schenderens* und *Lemoine* hat *Mailhe* in Gemeinschaft mit *Sabatier* endgültig die Spaltungsbedingungen der primären Alkohole unter dem Einfluß von Metalloxyden festzustellen versucht. Fast alle Metalloxyde wurden in die Untersuchung einbezogen. Bezüglich der zahlreichen Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Wr. [R. 490.]

Verfahren zur Oxydation von organischen Verbindungen unter Anwendung der Verbindungen von Salpetersäure mit Aldehyden oder Ketonen als Oxydationsmittel. (Nr. 206 695. Kl. 12o. Vom 16./6. 1907 ab. Dr. Alexis A. Shukoff in St. Petersburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Oxydation von organischen Verbindungen unter Anwendung der Verbindungen von Salpetersäure mit Aldehyden oder Ketonen als Oxydationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxydationsmittel, allein oder zusammen mit Salpetersäure, bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelindem Erwärmen auf die zu oxydierenden Ausgangsmaterialien einwirken läßt. —

Es sind bisher nur wenige Verbindungen von Aldehyden oder Ketonen mit Salpetersäure bekannt gewesen. Ihre Darstellung ist aber sehr allgemein möglich und erfolgt durch Lösen der betreffenden Verbindung, z. B. Zimtaldehyd, Campher, Acetophenon, in starker Salpetersäure in molekularem Verhältnis unter Anwendung eines kleinen Überschusses von Salpetersäure. Die Benutzung dieser Verbindungen zur Oxydation hat den Vorzug, daß die Reaktion wesentlich glatter und gelinder verläuft als mittels Salpetersäure, die leicht zu einer Zerstörung der behandelten Körper führt. Die Reaktion verläuft besonders deshalb glatt, weil die Verbindungen ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen besitzen. Die Oxydation verläuft bereits bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen.

Kn. [R. 772.]

Verfahren zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus celluloehaltigen Stoffen. (Nr. 207 354. Kl. 89i. Vom 8./8. 1907 ab.

G o s t a E k s t r o m in Limhamn [Schweden].

Zusatz zum Patente 193 112 vom 17./1. 1906¹.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus cellulosehaltigen Stoffen gemäß Patent 193 112, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Acidcellulose mit konzentrierter Mineralsäure behandelt und bis nicht über 100° erhitzt wird, worauf die Masse mit Wasser verdünnt und unter dem Druck der Atmosphäre gekocht wird. —

Während nach dem Verfahren des Hauptpatents die aus dem Rohmaterial mittels starker Schwefelsäure erhaltene unlösliche Acidcellulose mit verd. Säure im Autoklaven gekocht und so in Traubenzucker umgewandelt wird, wird nach vorliegendem Verfahren zunächst durch die Behandlung mit konz. Mineralsäure bei nicht mehr als 100° wasserlösliche Cellulose dargestellt, die dann ohne Anwendung eines Autoklaven in Traubenzucker verwandelt werden kann. Zur Umwandlung der Acidcellulose in Cellulose sind nur verhältnismäßig geringe Mengen an konz. Säure notwendig, so daß hierdurch und durch die Vermeidung der Anwendung von Druckgefäßen ein wesentlicher Vorteil erzielt wird. Mit der Umwandlung von Cellulose (Holzfaser) mittels Schwefelsäure in Dextrose kann das Verfahren nicht ohne weiteres verglichen werden, da nicht Cellulose, sondern Acidcellulose das Ausgangsmaterial ist und bei Cellulose eine sehr erhebliche Menge von Schwefelsäure zur Umwandlung in Dextrose notwendig ist, wodurch das Verfahren zu teuer werden würde, um so mehr, als die Säure sich dabei nicht wiedergewinnen läßt.

Kn. [R. 952.]

Verfahren zur Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd. (Nr. 207 157. Kl. 12o. Vom 26./6. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd, darin bestehend, daß man das Gemisch dieser Körper einer fraktionierten Destillation unterwirft und die Fraktionen abkühlt, wobei aus den Anfangsfraktionen o-Chlorbenzaldehyd und aus den Endfraktionen p-Chlorbenzaldehyd auskrystallisiert. —

Während nach den Angaben der Literatur (Liebigs Ann. 247, 368) die beiden Chlorbenzaldehyde denselben Siedepunkt haben sollten, hat sich herausgestellt, daß tatsächlich eine Differenz von etwa 5° vorhanden ist, die genügt, um bei der fraktionierten Destillation in den Anfangsfraktionen den o-Chlorbenzaldehyd und in den Endfraktionen den p-Chlorbenzaldehyd so weit anzureichern, daß man sie durch Abkühlung zum Auskrystallisieren bringen kann, wobei noch wichtig ist, daß der o-Chlorbenzaldehyd nicht, wie bisher angenommen, bei -4°, sondern bei +11° schmilzt.

Kn. [R. 948.]

K. Hopfgartner. Beitrag zur Kenntnis der Salicylsäure-Eisenreaktion. (Wiener Monatshefte 29, 689—712. Juni [Juli] 1908. Innsbruck.)

Salicylsäure gibt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung. Versuche, die hierbei entstehende Verbindung zu fassen und ihre Zusammensetzung festzustellen, wurden außer von v o n d e n V e l d e n (J. prakt. Chem. [2] 15, 162), auch von Wolff (Z. Unters. Nahr.- u. Ge-

nußm. 3, 601) und von H a n t z s c h und D e s c h (Liebigs Ann. 323, 1) gemacht. Verf. hat auf verschiedenen Wegen zwei krystallinische Verbindungen der Salicylsäure mit Ferrieisen dargestellt. Die erste ist mit violetter Farbe in Wasser löslich und stellt die bei der Salicylsäure-Eisenreaktion auftretende Verbindung dar. Sie hat die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{D}_5\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die zweite ist mit der von H a n t z s c h und D e s c h erhaltenen identisch und hat die Formel $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$. Beide Körper sind leicht ineinander überzuführen. Die von H a n t z s c h und D e s c h vertretene Ansicht, daß die Ferriatome durch Vermittlung der Phenylgruppen mit den Säuremolekülen verknüpft seien, wird als richtig anerkannt. *Wr.* [R. 641.]

L. Gowing-Scopes. Die Bestimmung von Weinsäure in Gegenwart von Malonsäure und Bernsteinsäure. (Analyst 33, 315—319. August 1908.)

J. v o n F e r e n t z y s Methode (Chem.-Ztg. 31, 1118) zur Trennung der Malon- und Bernsteinsäure von Weinsäure ist genau. Noch bessere Resultate erhält man, wenn man das dabei erhaltene basische Magnesiumtartrat mit Kaliumpermanganat titriert. Die Ausführung ist folgende: Die Lösung der Säuren, die 0,05—0,1 g Weinsäure enthält, wird erforderlichenfalls eingeeengt, nach Abkühlen mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und von etwa sich ausscheidenden Niederschlägen abfiltriert. Zum Filtrat setzt man 10 ccm Ammoniak und 10 ccm abs. Alkohol, worauf man wieder filtriert und unter Umrühren zum Filtrat 10 ccm Magnesiamixtur und zuletzt 10 ccm abs. Alkohol gibt. Nun läßt man über Nacht stehen, filtriert durch ein doppeltes Filter, wäscht mit 50%igem Alkohol und trocknet. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser vom Filter gelöst, das Filtrat zum Austreiben des Alkohols gekocht, abkühlen gelassen, mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und auf 350—400 ccm verdünnt. Nun erwärmt man auf 90°, läßt portionsweise Kaliumpermanganatlösung (6,9745 g im Liter) unter Umrühren zulaufen bis zur Rotfärbung. Den Überschuß von Permanganat nimmt man mit Oxalsäurelösung (13,8793 g im Liter) zurück. — In dieser Weise kann die Weinsäure in Fruchtsäften und (nach Entfernung des Tannins) in Weinen genau bestimmt werden. *Wr.* [R. 642.]

C. Harries. Über die Einwirkung des Ozons auf Ölsäure. (Berl. Berichte 42, 446—458. 6./2. 1909. Kiel.)

Verf. weist nach, daß die aus Ölsäure sowohl mit niedrig- als auch mit hochprozentigem Ozon entstehenden Ozonide $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ identisch sind, und daß dasselbe auch aus dem Ölsäureperozonid $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$ durch Waschen mit Natriumbicarbonat und Wasser entsteht. Beim Kochen mit Wasser tritt Wasserstoffsuperoxyd als Spaltungsprodukt auf, und es entstehen Zersetzungsprodukte mit 9 Atomen Kohlenstoff, und zwar Aldehyde und Peroxyde derselben, welche letztere durch Isomerisierung in Säuren übergehen. Zur Isolierung der primär entstehenden Körper wird das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung zur Trennung der aldehydischen und sauren Bestandteile mit festem Natriumbicarbonat und Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird nach Abdunsten des Äthers der Vakuumdestillation unterworfen. Die wässrige Lösung

¹) Diese Z. 21, 1094 (1908).

wird angesäuert, ausgeäthert, der Äther abgedampft, und der Rückstand mit Aceton behandelt. Auf diese Weise wurden einerseits Nonylaldehydperoxyd, andererseits Azelainsäurehalbdehydroperoxyd isoliert. Beim Kochen mit Wasser liefert ersteres Nonylaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, letzteres den freien Halbdehyd und Azelainsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Der Inhalt der Abhandlung richtet sich im wesentlichen gegen Angaben Molinaris, welche von den Ergebnissen des Verf. abweichen. *pr.* [R. 738.]

Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus o-Kresol und Formaldehyd. (Nr. 206 904. Kl. 12q. Vom 7./12. 1907 ab. Firma Louis Blumer in Zwickau i. S.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus o-Kresol und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltende Mittel auf reines o-Kresol bei Gegenwart von Alkalien als Kondensationsmittel, zweckmäßig unter Luftabschluß, längere Zeit in der Wärme einwirken läßt. —

Bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd hat man bisher nur Produkte erhalten, die einen störenden phenolartigen Geruch hatten, was ihre Verwendungsfähigkeit beeinträchtigte. Dies fällt bei dem vorliegenden Verfahren weg, was nicht vorauszusehen war, da mit der sog. 100%igen rohen Carbonsäure, die aus einem Gemisch der drei isomeren Kresole besteht, ebenso wenig wie mit einem Gemisch von m- und p-Kresol oder mit reinem Phenol ein geruchloses Produkt erhalten werden konnte. Wesentlich ist die Anwendung von Wärme, weil sich sonst Homo-p-oxybenzylalkohol $\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_2.\text{OH} = 1 : 2 : 4$ bildet. *Kn.* [R. 778.]

Verfahren zur Darstellung von Pyrogallol aus 2,6-Dihalogen-1-phenol-4-sulfosäuren. (Nr. 207 374. Kl. 12q. Vom 12./1. 1907 ab. [A].)

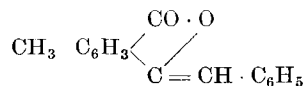
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Pyrogallol aus 2,6-Dihalogen-1-phenol-4-sulfosäuren, darin bestehend, daß man diese durch Einwirkung von Alkalien in Pyrogallol-5-sulfosäure überführt und hierauf die Sulfogruppe durch Erhitzen mit verd. Säuren unter Druck abspaltet. —

Man hat schon Pyrogallol durch Verschmelzen von Chlorphenolsulfosäure dargestellt (Liebig's Ann. 157, 136.) Demgegenüber ist es überraschend, daß bei vorliegendem Verfahren bei der Behandlung mit Alkali die Sulfogruppe nicht angegriffen wird. Außerdem verläuft das ältere Verfahren nicht einheitlich, und erst vorliegendes Verfahren gibt die Möglichkeit zur technischen Darstellung von Pyrogallol aus anderen als Naturprodukten. Die Abspaltbarkeit der Sulfogruppe bei der vorliegenden Trioxysulfosäure ließ sich aus der Möglichkeit, aus Brenzcatechinmonosulfosäure, also einer Dioxysulfosäure, die Sulfogruppe glatt abzuspalten (Pat. 80 817) nicht ohne weiteres folgern. *Kn.* [R. 874.]

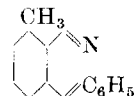
Ehrich Müller. Zur Kenntnis der m-Toluylsäure. (Berl. Berichte 42, 423—434. 6./2. 1909. Berlin.)

Die m-Toluylsäure wurde durch Nitrierung in 2-Nitro-m-toluylsäure übergeführt und aus dieser durch Reduktion und darauffolgende Anwendung

der Sandmeyer'schen Reaktion der 2-Cyan-m-toluylsäureester dargestellt, welcher beim Verseifen mit Salzsäure und nachheriger Destillation α -Methylphthalsäureanhydrid lieferte. Dieses bildete den Ausgangspunkt zahlreicher Kondensationen zum Zwecke der Darstellung von Abkömmlingen des Isochinolins. So wurde u. a. das Benzal- α -methylphthalid



dargestellt, welches nach der von Gabriel angegebenen Methode in das 3-Phenyl-8-methylisochinolin



übergeführt wurde. Weitere Experimentaluntersuchungen des Verf. beziehen sich auf die Sicherstellung der Konstitution der vier isomeren Mononitro-m-toluylsäuren. *pr.* [R. 737.]

E. Ebler und E. Schott. Über die Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat. (J. prakt. Chem. N. F., 79, 72—74. 9./1. 1909. Heidelberg.)

Zink und Hydrazinhydrat reagieren bei Abschluß der Luft nicht miteinander. Bei Luftzutritt entsteht unter Wasserstoffentwicklung, aber nicht infolge von Sauerstoff-, sondern von Kohlensäurezutritt, das neutrale Zinksalz der Hydrazinmonocarbonsäure, und zwar mit 2 Mol. Hydrazin kristallisierend. Mit Chloriden der alkalischen Erden gibt die Lösung des Zinksalzes erst beim Kochen Niederschläge der Carbonate. *pr.* [R. 563.]

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroverbindungen. (Nr. 207 170. Kl. 12o. Vom 2./2. 1908 ab. Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer A.-G. in Grünau [Mark].)

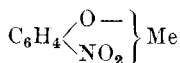
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Kohlenwasserstoffe dampfförmig und in Mischung mit Luft über die aus Stickstoffoxyden und schwach basischen Metall-oxyden, insbesondere Zink- oder Kupferoxyd, gebildeten Verbindungen in der Hitze leitet. —

Durch die direkte Nitrierung mittels der aus den Absorptionsprodukten beim langsamen Erhitzen als reine Untersalpetersäure wieder abgegebenen Stickoxyde wird die Darstellung von Salpetersäure in einem besonderen Verfahren umgangen und gleichzeitig der Vorteil erreicht, daß man die Nitrierung nicht an demselben Ort vorzunehmen braucht, an dem die Stickstoffoxydgewinnung geschieht, da die festen Stickstoffverbindungen weit einfacher zu transportieren sind als die flüssige Salpetersäure. *Kn.* [R. 949.]

A. Korczynski. Über chromoisomere Salze von o-Nitrophenolen. (Berl. Berichte 42, 167—177. 23./1. 1909. Leipzig.)

Zahlreiche Nitrophenole geben Salze, die in drei Modifikationen, und zwar gelb, orange und rot, existieren. Die gelben und roten Salze sind höchstwahrscheinlich, wie Hantzsch angegeben hat, wahre Isomere, während die orangen Salze Misch-

salze oder feste Lösungen dieser gelben und roten Isomeren darstellen. Verf. hat nunmehr aus o-Nitrophenol und p-Brom-o-nitrophenol gelbe, orange und rote Ammoniumsalze erhalten, während mit organischen Basen fast nur rein gelbe Salze von normaler Zusammensetzung entstanden. Während die meisten gelben Salze der verschiedenen Nitrophenole mit ganz verschiedenen Aminen keine wahrnehmbare Verschiedenheit der Farbennuance zeigen, sind die entsprechenden roten Salze je nach der Natur des Alkalimetalls bald heller und bald dunkler. Die gelben konstantfarbigen Salze sind chemisch einheitlich, während die meisten roten Salze von veränderlicher Farbe, ähnlich den orangefarbenen Mischsalzen, als feste Lösungen oder feste Gleichgewichte wechselnder Mengen von viel rotem mit wenig gelbem Salz aufzufassen sind. Hierbei ist nicht nur das Alkalimetall, sondern auch das Nitrophenol von Einfluß. Bemerkenswert ist die vom Verf. beim Lithiumsalz des 2, 4-Dinitronaphthols (Martiusgelb) beobachtete Spaltung des orangefarbenen Mischsalzes in die gelbe und rote Komponente, welche schon beim vorsichtigen Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erfolgt. Andererseits geht das feuchte gelbe Salz schon bei der Berührung mit einem Nickel- oder Platinspatel in das rote Isomere über. Es muß bei den gelben und roten Salzen eine neue, noch unbekannte „Chromoisomerie“ strukturidentischer Salze von der Formel



vorliegen. Die verschiedenfarbigen Isomeren lösen sich nicht unverändert in irgend einem Medium auf, sondern beide Formen liefern stets identische, meist orange Lösungen, die aus Gleichgewichten der beiden Chromoisomeren bestehen. Im experimentellen Teil werden zahlreiche solcher Salze aus folgenden Nitrophenolen beschrieben: o-Nitrophenol, p-Brom-o-nitrophenol, 2, 4-Dibrom-o-nitrophenol, o-Nitro-p-kresol, Brom-o-nitro-p-kresol, p-Chlor-o-nitrophenol, α -Nitro- β -naphthol, 4-Brom-2, 6-dinitrophenol, 3, 5-Dinitro-p-kresol (Viktorigelb) und 2,4-Dinitronaphthol (Martiusgelb). pr. [R. 557.]

Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol (o-Nitro-p-kresol). (Nr. 206 638. Kl. 12q. Vom 24./10. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol (o-Nitro-p-kresol), darin bestehend, daß man p-Kresolcarbonat mit nitrierenden Mitteln behandelt und das so erhaltene o-Nitro-p-kresolcarbonat verseift. —

Der technisch wichtige Körper ist bisher nur aus 1-Methyl-2-nitro-4-aminobenzol durch Verkochen der Diazoverbindung mit technisch ungenügender Ausbeute herstellbar gewesen. Der Reaktionsverlauf war nicht vorauszusehen, da Phenolcarbonat gleichzeitig in o- und p-Stellung nitriert wird, so daß nicht vorauszusehen war, daß bei dem vorliegenden Verfahren nur eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Hydroxylgruppe eintreten würde.

Kn. [R. 703.]

H. Emde. Notiz über den Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander. (Ar. d. Pharmacie 247, 77—79. 16./1. 1909. Braunschweig.)

Der Nachweis geschieht durch Überführung in die

Platindoppelsalze, welche leicht voneinander zu unterscheiden und zu trennen sind. Das Platinsalz des Methylanilins (F. 199°) läßt sich aus siedendem salzsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren, während das des Dimethylanilins sich schon beim Erwärmen mit Wasser unter tintenartiger Färbung der Flüssigkeit zersetzt. Saugt man jedoch die in der Kälte erhaltene orangefarbene Fällung scharf ab, so erhält man auch das Platinsalz des Dimethylanilins beim Umkrystallisieren aus warmer alkoholischer Salzsäure in orangeroten, bei 173° unter starkem Aufblähen schmelzenden Nadeln. Zum bloßen Nachweise des Methylanilins im Dimethylanilin löst man einige Gramme Substanz in rauchender Salzsäure, gießt die Lösung tropfenweise unter Umschwenken in überschüssige wässrige Platinchloridlösung, saugt die Fällung ab und kocht sie mit so viel Wasser, daß keine gelbrötlichen Krystalle mehr sichtbar sind. Beim Erkalten der tintenartigen Flüssigkeit scheidet sich das schwerer lösliche Platindoppelsalz des Methylanilins ab, welches leicht gereinigt und identifiziert werden kann. pr. [R. 732.]

Verfahren zur Darstellung von 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol-4-sulfosäure bzw. 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol. (Nr. 206 345. Kl. 12q. Vom 7./3. 1908 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol-4-sulfosäure bzw. 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol, darin bestehend, daß man 3-Chlor-1-acetylaminobenzol sulfiert, die entstandene 3-Chlor-1-acetylaminobenzol-4-sulfosäure nitriert und der so erhaltenen 3-Chlor-6-nitro-1-acetylaminobenzol-4-sulfosäure entweder nur die Acetyl- oder die Acetyl- und Sulfogruppe abspaltet. —

Die bisherigen Verfahren zur Darstellung von 6-Nitro-3-chlor-1-aminobenzol und seiner 4-Sulfosäure waren sehr umständlich oder lieferten mangelhafte Ausbeuten. Nach vorliegendem Verfahren werden diese für die Farbstoffdarstellung wertvollen Komponenten mit Leichtigkeit erhalten. Die Möglichkeit der Durchführung des Verfahrens war nicht vorauszusehen, da 3-Chlor-1-acetylaminobenzol noch nicht sulfoniert worden ist, und die einheitliche Bildung der 4-Sulfosäure um so weniger zu erwarten war, als bei der Sulfonierung des 3-Chloranilins ein Gemisch von 4- und 6-Sulfosäure bei Überwiegen der letzteren entsteht. Kn. [R. 595.]

Carl G. Schwalbe. Die Zersetzung von Diazolösungen. (Berl. Berichte 42, 191—199. 23./1. 1909. Darmstadt.)

Verf. wendet sich gegen die Ausführungen C a i n s (vgl. diese Z. 22, 216 [1909]) und weist nach, daß dieser nicht mit technischen Diazolösungen gearbeitet hat. Während die technisch verwendeten p-Nitranilindiazolösungen im Liter die 14 g der Base entsprechende Menge Nitranilin enthalten, arbeitete C a i n mit einer Lösung von 3,45 g Nitranilin in 700 ccm, also in wesentlich stärkerer Verdünnung, so daß infolge dieser wie eines abnorm hohen Überschusses von Salzsäure die Diazotierung mit etwa der theoretischen Menge salpetriger Säure durchgeführt werden konnte. Die technischen Lösungen enthalten wesentlich mehr salpetrige Säure. Die kleinste Menge freier salpetriger Säure in den technischen Diazotierungsvorschriften beträgt 0,019% der höchste Wert ist 0,09%. Was die Methoden zur

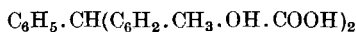
Bestimmung der Zersetzlichkeit der Diazolösungen betrifft, so ist der Messung der Stickstoffvolumina die Titration mit β -Naphthol in saurer Lösung vorzuziehen.
pr. [R. 567.]

Emil Fischer. Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. II. (Berl. Berichte 42, 215—228. 23./1. 1909. Berlin.)

Aus den durch Kupplung der Chloride carbomethoxylierter Phenolcarbonsäuren mit anderen Phenolcarbonsäuren oder mit Aminosäuren erhaltenen Produkten läßt sich, wie Verf. gezeigt hat, die Carbomethoxygruppe durch Behandlung mit kaltem, verd. Ammoniak oder Alkali leicht entfernen, und man gelangt so zu sonst schwer zugänglichen Derivaten der Phenolcarbonsäuren. Bei der p-Oxybenzoesäure, Protocatechu- und Gallussäure werden die Carbomethoxyverbindungen leicht durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Chlorkohlensäureester erhalten, bei der Salicylsäure, Gentisinsäure und β -Resorcylsäure tritt nur eine teilweise Carbomethoxylierung ein, doch gelingt dies vollständig nach einem von F. Hofmann in einem amerikanischen Patente beschriebenen Verfahren für die Gewinnung von Carbäthoxysalicylsäure, welche durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf ein Gemisch von Salicylsäure und Dimethylanilin in Benzollösung entsteht. So wurde vom Verf. die Carbomethoxysalicylsäure gewonnen und aus dem Chlorid derselben durch Behandlung mit Glykokoll oder Glykokollester die Salicylsäure $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ dargestellt, welche von Bertagnini im Harn nach Genuß von Salicylsäure aufgefunden und auf anderem Wege synthetisch, aber unrein, von Bondi erhalten wurde. Von weiteren nach dem eingangs beschriebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen seien erwähnt die p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, (zuerst von Klepl erhalten), Mono- und Dicarbomethoxygentisinsäure, Mono- und Dicarbomethoxy- β -resorcylsäure, sowie die Carbomethoxy-o-cumarsäure. Bei der Synthese der Salicylsäure wurde ein Zwischenprodukt von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ und dem F. 228° erhalten, welche als das Anhydrid der Salicylurkohlensäure, in welcher die Kohlensäure mit der Phenolgruppe vereinigt ist, anzusprechen ist.
pr. [R. 559.]

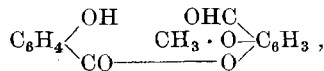
E. Høst Madsen. Über die Kondensation von Aldehyden mit Phenolcarbonsäuren (II). (Ar. d. Pharmacie 247, 65—77. 16./1. 1909. Kopenhagen.)

Frühere Versuche des Verf. haben ergeben, daß bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Salicylsäure unter Anwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel Dioxitriphenylmethandicarbonsäure (Phenylmethandisalicylsäure) entsteht. In ähnlicher Weise reagieren die drei isomeren Kresotinsäuren, welche beim Erhitzen mit durch Salzsäuregas gesättigtem Benzaldehyd im geschlossenen Rohr auf 160° drei entsprechende Dimethyldioxitriphenylmethandicarbonsäuren



liefern. Diese gehen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Diäcylderivate über, wodurch die Anwesenheit der unveränderten beiden Hydroxylgruppen erwiesen ist. Vanillin und Salicylsäure

liefern unter ähnlichen Bedingungen Zersetzungsprodukte. Erhitzt man Vanillin und Salicylsäure in ätherischer Lösung längere Zeit bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid, so wird zwar Wasser abgespalten, es bildet sich jedoch unter Erhaltung der Carbonylgruppe Vanillinsalicylat



in welchem die Carbonylgruppe durch Überführung des Esters in ein Aldoxim nachgewiesen wurde. Negative Resultate wurden erhalten bei der Einwirkung von o-Kresotinsäure auf Paraldehyd oder Aceton, sowie von α -Resorcylsäure auf Benzaldehyd.
pr. [R. 731.]

F. Mauthner. Zur Kenntnis der Claisenschen Säurecyanidsynthese. (Berl. Berichte 42, 188—195. 23./1. 1909. Berlin.)

Die von Claisen aufgefundene Synthese aromatischer Säurecyanide durch Einwirkung von Säurechloriden auf wasserfreie Blausäure in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin als säurebindendem Mittel wurde vom Verf. auf die Chloride der Anissäure, Veratrumsäure, Dimethylgentisinsäure, Trimethylpyrogallolcarbonsäure und Trimethylgallussäure übertragen. Die so erhaltenen Säurecyanide wurden durch mehrtägiges Stehenlassen mit kalter rauchender Salzsäure in α -Ketonsäuren übergeführt, die ihrerseits durch Erhitzen mit Anilin unter Wasser- und Säureabspaltung Schiffsche Basen lieferten. Letztere spalteten schließlich durch Behandlung mit verd. Säuren Aldehyde ab. Der Reaktionsverlauf ergibt sich aus dem Schema:
 $\text{RCO} \cdot \text{Cl} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CN} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot \text{COH}.$

Man kann auf diesem Wege zu Aldehyden gelangen, die nach den allgemeinen Aldehydsynthesen nicht zugänglich sind.
pr. [R. 568.]

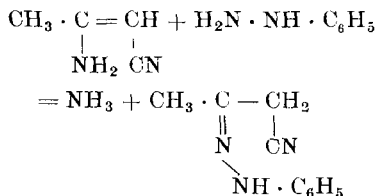
C. W. Hübner. Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile. (J. prakt. Chem. N. F., 79, 66—71. 9./1. 1909. Dresden.)

Bei der Einwirkung von Carbanil auf Diacetonitril in absolut ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur ein Additionsprodukt vom F. 148°, während v. Meyer bei Anwendung von warmem Benzol als Lösungsmittel drei Isomere (F. 121—122°, 150° und 229°) erhielt. Ein entsprechendes Additionsprodukt liefert unter denselben Bedingungen Benzoacetodinitril. Die Addition von Phenylsenföl an Dinitrile geht erst beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 140—150° vor sich. Diese Verbindungen werden durch Erhitzen mit Bleioxyd und alkoholischem Ammoniak in Guanidinderivate übergeführt; mit salpetriger Säure entstehen Nitrosoverbindungen. Aus Acetodinitril und Dicyandiamid entsteht unter Abspaltung von NH_3 und Aufnahme von H_2O , wie v. Meyer auch beim Cyanamid beobachtet hat, eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$, für welche keine Konstitutionsformel aufgestellt wird.
pr. [R. 562.]

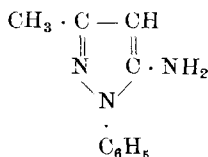
Ernst Mohr. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol. (J. prakt. Chem. N. F., 79, 1—49. 9./1. 1909. Heidelberg.)

Die von Burns und v. Walther aus Amino-crotonsäurenitril und Phenylhydrazin in verd. essigsaurer Lösung erhaltene Substanz vom F. 97°,

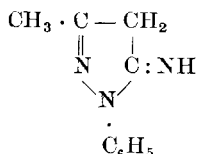
sowie der vom Verf. durch Zusammenschmelzung beider Komponenten oder Kochen in alkoholischer Lösung gewonnene Körper vom F. 99–100° (umkrystallisiert aus dem bei 88–94° schmelzenden Rohprodukt) besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3$ und sind Cyanacetonphenylhydrazon, welches nach der Gleichung



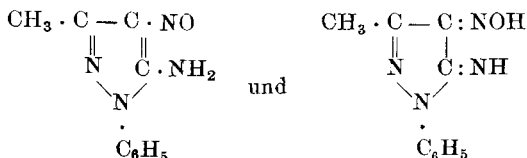
entstanden ist. Durch verd. Salzsäure geht die Verbindung in das isomere, bei 116° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol



über, das auch, z. B. mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, in ihrer tautomeren Form als Iminopyrazolon



reagiert unter Bildung einer Isonitrosoverbindung. Neben dieser entsteht in geringer Menge eine durch Kuppelung mit β -Naphthol nachweisbare Diazoverbindung. Die NH_2 - oder NH -Gruppe ist in der ausgesprochen basisch reagierenden Verbindung fest an den Pyrazolkern gebunden. Die Isonitrosoverbindung, ein 4-Oxim-5-imid, besitzt sowohl basischen wie auch sauren Charakter; sie geht durch hydrolytische Spaltung unter Ersatz der NH -Gruppe durch O in das von K n o r r entdeckte 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon, durch Reduktion in ein bereits von Michaelis beschriebenes o-Diamin über, welches letzteres mit Benzil ein chin-oxalinartiges Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{24}H_{13}N_4$ liefert. Bemerkenswert sind die Farbenercheinungen des Oximimids beim Schmelzen oder Auflösen. In krystallisiertem Zustande leuchtend rot, ist es geschmolzen tief dunkelgrün, in indifferenten Lösungsmitteln himmelblau gefärbt, die alkoholische Lösung ist rotviolett, so daß man mit Rücksicht auf diese Farbenercheinungen vielleicht Desmotropie im Sinne der Formeln

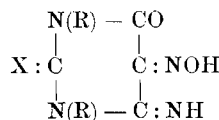


annehmen kann. Zur Identifizierung des Oximimids

eignet sich die glatt verlaufende Oxydation mit Hypochlorit in kalter, alkalischer Lösung zu einem Dioximanhydrid. pr. [R. 561.]

Verfahren zur Darstellung von 4-Imino-5-isonitroso-pyrimidinderivaten. (Nr. 206 453. Kl. 12p. Vom 26./7. 1907 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 4-Imino-5-isonitrosopyrimidinderivaten, darin bestehend, daß man Harnstoff, dessen Abkömmlinge oder Substitutionsprodukte dieser Körper bei Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln auf Isonitrosocyanessigsäureester einwirken läßt. — Die Produkte haben die Formel



(X bedeutet z. B.: O, NH, S, CN · N;
R: Wasserstoff, Alkyl oder Aryl)

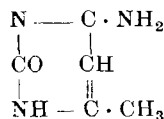
und sollen zur Darstellung von Purinderivaten dienen. Die Isonitrosocyanessigester werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyanessigester erhalten. Die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes war bei dem Verfahren nicht ohne weiteres zu erwarten, da die Derivate des Malonesters nicht durchweg wie dieser selbst mit Harnstoff sechsgliedrige Ringe liefern, sondern vielfach fünfgliedrige bilden. Der glatte Verlauf des Verfahrens war daher nicht vorauszusehen, obwohl bekannt ist, daß die Isonitrosogruppe im Isonitrosocyanessigester und Isonitrosomalonester gegen Alkali und Alkalialkoholate beständig ist. Kn. [R. 596.]

R. v. Walther. Eine neue Darstellungsweise von Cyanursäure aus Harnstoff. (J. prakt. Chem., N. F., 79, 126–128. 22./1. 1909. Dresden.)

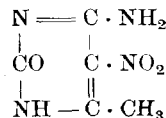
Erhitzt man 10 g Harnstoff mit 20 g völlig wasserfreiem Chlorzink im Ölbad auf etwa 220° und versetzt die erkaltete Schmelze mit Salzsäure, so erhält man ein Krystallmehl, welches durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser reine Cyanursäure in einer Ausbeute von 62% der Theorie liefert. Das Verfahren läßt sich sowohl in größerem Maßstabe ausführen als auch im Reagensglas als Vorlesungsversuch vorführen. pr. [R. 735.]

C. O. Johns. Untersuchungen über Pyrimidine: Über die Bildung von Purinderivaten aus 4-Methylcytosin. (Am. Chem. J. 41, 58–65. Januar 1909. Neu-Haven, Conn.)

4-Methylcytosin



geht durch Behandlung mit Salpetersäure in das Mononitroderivat



über, dieses durch Einwirkung von Aluminiumamalgam bei Temperaturen unter 45° in das

2-Oxy-4-methyl-5, 6-diaminopyrimidin. Läßt man auf das letztere Harnstoff oder Thioharnstoff einwirken, so entsteht 2, 8-Dioxy-6-methylpurin oder 2-Oxy-6-methyl-8-thiopurin. Ameisensäure bildet mit der Diaminoverbindung zunächst ein Monoformylderivat, dessen Natriumverbindung beim Erhitzen unter Wasserverlust in 2-Oxy-6-methylpurin übergeht. *pr.* [R. 566.]

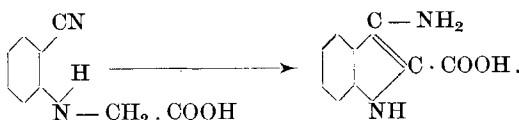
P. A. Levene und W. A. Jacobs. Über Inosinsäure. (Berl. Berichte 42, 335—338. 6./2. 1909. New-York.)

Verff. haben ihre Ansicht, daß das Purin im Inosinsäuremolekül glykosidartig an Zucker gebunden ist, und daß ferner die Phosphorsäure esterartig an einem Hydroxyl des Zuckers steht, durch weitere Versuche bestätigt gefunden. Das bei der Hydrolyse der Inosinsäure isolierte Bariumsalz zerfällt beim Erhitzen in wässriger Lösung auf 125—130° in Bariumphosphat und das bereits von Haiser und Wenzel aus Carnin dargestellte Inosin; bei längerem Erhitzen entstand Carnin selbst, welches demnach als ein Spaltungsprodukt der Inosinsäure anzusprechen ist. *pr.* [R. 736.]

Verfahren zur Darstellung von Indoxylcarbonsäure bzw. Indoxyl. (Nr. 206 903. Kl. 12p. Vom 6./2. 1908 ab. [Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäure bzw. Indoxyl, darin bestehend, daß man das aus o-Aminophenylcyanid durch Behandeln mit Chloressigsäure erhaltliche o-Cyanphenylglycin mit Ätzalkalien erhitzt. —

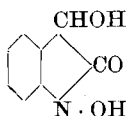
Wahrscheinlich wird das o-Cyanphenylglycin zunächst zu Amid verseift, und es tritt darauf unter Wasserabspaltung Ringschließung ein, entsprechend dem Schema:



Die intermediär entstehende Verbindung braucht nicht isoliert zu werden, sondern geht bei hoher Erhitzung mit Ätzalkalien glatt in Indoxylcarbonsäure oder Indoxyl über. Die Ringschließung erfolgt bereits in Gegenwart wässriger Alkalien, während bei Anwendung von Phenylglycin-o-carbonsäure die glatte Indoxylbildung nur mittels sehr stark konzentrierter Ätzalkalien bewirkt werden kann. *Kn.* [R. 777.]

Gustav Heller. Über N-Oxydioxindol (Trioxindol). (Berl. Berichte 42, 470—479. 6./2. 1909. Leipzig.)

Reduziert man o-Nitromandelsäure mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung bei 30—35°, so entsteht o-Hydroxylaminomandelsäure, welche unter Wasserabspaltung in N-Oxydioxindol

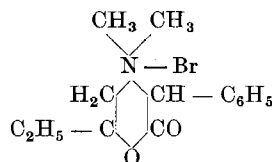


übergeht. Dieses läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung in N-Oxyisatin überführen, durch alkalische Permanganatlösung entsteht o-Azoxybenzoesäure. Durch Reduktion entsteht intermediär Dioxindol, schließ-

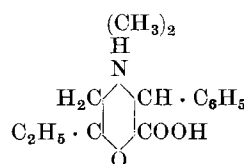
lich Isatyd. Durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid und Natriumacetat tritt die Acetyl- oder Benzoylgruppe an das Stickstoffatom. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Isatin. Natronlauge führt die Verbindung bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen unter Ringspaltung und Umlagerung in Isatinsäure über. Durch gleichzeitige Sauerstoffaufnahme tritt N-Oxyisatin auf, welches sich in Anthroxansäure umlagert. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung des Isatinosazons, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Das wahre Isatinosazon wurde aus dem α -Isatinphenylhydrazon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin dargestellt. *pr.* [R. 740.]

E. Fourneau. Über die Morpholone. (Bll. Soc. chim. 3, 1141—1145. Dezember 1908; vgl. Wolfenstein und Mamlock, Berl. Berichte 34, 723, u. Wolfenstein u. Rolle, Berl. Berichte 34, 733.)

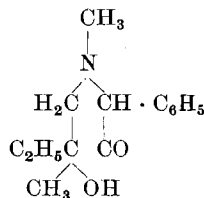
Erwärmt man 53 g Dimethylaminodimethyläthylcarbinol auf dem Wasserbade mit 100 g Phenylbromessigsäure, so erhält man ein Phenyltrimethyläthylmorpholonammoniumbromid von der Konstitution:



Denselben Körper erhält man durch Zersetzung des Chlorhydrats von Dimethylaminodimethyläthylbromacetylcarbinol mit Soda. Behandelt man diesen Körper mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht das Hydrat unter Austausch des Broms gegen eine Hydroxylgruppe; beim Erhitzen des Hydrats im Vakuum oder beim Erhitzen des Bromids auf 200° erhält man die Base:



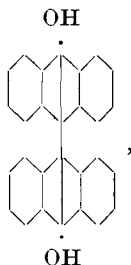
Diese Base wird beim Kochen mit Barytwasser hydrolytisch gespalten, und es bildet sich das Barytsalz der Oxyssäure:



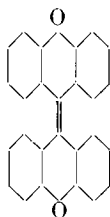
Wr. [R. 637.]

Hans Meyer. Über neue Reduktionsprodukte des Anthrachinons. (Berl. Berichte 42, 143—145. 23./1. 1909. Prag.)

Erhitzt man Anthrachinon mit Zinkstaub und Lauge bei höherer Temperatur unter Druck, so entsteht die bisher unbekannte Enolform des Anthranols



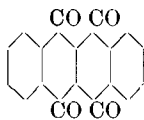
für welches der Name **Dianthranol** vorgeschlagen wird, während das bisher mit diesem Namen bezeichnete Produkt als **Dianthron** anzusprechen ist. Das Dianthranol liefert ein Diacetylderivat, durch Reduktion geht es in Anthracendihydrir, durch Oxydation mit Chromsäure in Anthrachinon über. Schwächere Oxydationsmittel führen es in das **Bianthron**.



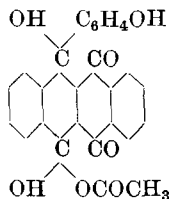
ein Zweikernchinon des Anthracens, über, welches in der Hitze grüne Lösungen bildet und auch durch Druck vorübergehend grün wird. Durch konz. Schwefelsäure wird es mit bordeauxroter Farbe gelöst. Beim andauernden Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol geht das Dianthranol in Dianthron über, umgekehrt läßt sich letzteres durch Behandeln mit alkoholischem Kali in Dianthranol überführen. *pr.* [R. 556.]

Hugo Voswinkel. Studien in der Naphthaceneriehe. (Berl. Berichte 42, 458—465. 6./2. 1909. Berlin.)

Beim Erwärmen von Naphthacendichinon



mit Phenol, Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung:



Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese lassen sich drei weitere Acetylgruppen einführen, durch Behandlung mit Natronlauge entsteht ein Gemisch von drei verschiedenen Substanzen $C_{24}H_{18}O_6$, $C_{24}H_{18}O_7$ und $C_{24}H_{18}O_8$, welche mit konz. Schwefelsäure charakteristische Farbreaktionen geben. Die eine dieser drei Verbindungen ist durch Abspaltung der Acetylgruppe entstanden. Sie färbt Seide mit goldgelben, Wolle mit orangefarbenen Tönen an und

besitzt schwache beizenziehende Kraft. Die zweite ist unter Ringspaltung, Abspaltung der Acetylgruppe, Aufnahme eines Moleküls Wasser und Bildung einer Carboxylgruppe entstanden. Die Konstitution der dritten Verbindung steht noch nicht mit Sicherheit fest. In ähnlicher Weise wie Phenol reagieren auch Resorcin, Orcin und Phloroglucin mit Naphthacendichinon. *pr.* [R. 739.]

J. Herzlg und Br. Hofmann. Über vollkommen methylierte Flavonolderivate. (Berl. Berichte 42, 155—159. 23./1. 1909. Wien.)

Der glatte Abbau mit alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur ist bisher nur beim Fisetin ausgeführt worden, ebenso die vollkommene Alkylierung. Verff. haben nunmehr das Morin durch Behandlung mit Dimethylsulfat und einem großen Überschuß von Natronlauge in das Pentamethylmorin übergeführt und letzteres durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade in Trimethylo-oxyfisetol und Dimethylo- β -resorcyssäure gespalten. In gleicher Weise, allerdings in schlechter Ausbeute, wurde aus Quercetin das Pentamethyloquercetin erhalten, welches bei der Spaltung mit alkoholischem Kali Trimethylo-o-oxyfisetol neben Dimethyloprotocatechusäure lieferte. Durch diese vollkommene Methylierung und Zersetzung lassen sich Flavonolderivate auf analytischem Wege mit Sicherheit charakterisieren. *pr.* [R. 569.]

Verfahren zur Herstellung von Camphen. (Nr. 206 386. Kl. 12o. Vom 14./2. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Camphen, darin bestehend, daß man Pinenchlorhydrat mit α - oder β -Naphthylamin in offenen Gefäßen auf 180—200° erhitzt. —

Nach den bisherigen Angaben (Brühl, Berl. Berichte 25, 147) soll beim Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit α -Naphthylamin kein Camphen entstehen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß damals bei zu hoher Temperatur gearbeitet worden ist. Bei vorliegendem Verfahren dagegen erhält man Camphen leicht und mit guter Ausbeute. *Kn.* [R. 770.]

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Base und einem Phenol. (Nr. 206 619. Kl. 12o. Vom 19./3. 1907 ab. Dr. Fritz Koch in München. Priorität vom 15./10. 1906 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Base und einem Phenol, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base ein Erdalkali- oder Magnesiumoxyd benutzt. —

Die glatte Bildung von Camphen ist überraschend, weil beim Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Phenol und Pinenchlorhydrat, also ohne Entfernung des aus dem Kaliumhydroxyd und dem Phenol entstehenden Reaktionswassers, kein Camphen erhalten wird. Die Reaktion ist um so überraschender, als Pinenchlorhydrat gegen Salzsäure abspaltende Agenzien sehr widerstandsfähig ist. Gegenüber der Darstellung von Camphen aus wasserfreiem Kaliumphenolat und Pinenchlorhydrat hat das Verfahren den Vorteil, daß das Abdestillieren des Reaktionswassers fortfällt, gegenüber der Darstellung aus wässrigem Alkaliphenolat mit Pinenchlorhydrat unter Druck den Vorteil, daß

ohne Anwendung von Druck gearbeitet werden kann. Außerdem hat der Kalk den Vorzug der Billigkeit. *Kn.* [R. 771.]

Verfahren zur Fällung von auf plastische Massen zu verarbeitendem Casein aus Milch. (Nr. 207 018. Kl. 39b. Vom 4./3. 1908 ab. *George Vincent Frye* in Lexington [Ohio, V. St. A.])

Patentanspruch: Verfahren zur Fällung von auf plastische Massen zu verarbeitendem Casein aus Milch, dadurch gekennzeichnet, daß die Milch vor der bekannten Fällung mit Säuren eine elektrolytische Behandlung erfährt, worauf der Niederschlag abfiltriert, gepreßt und getrocknet wird. —

Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß die durch die Säure zu behandelnde Milch vorher durch Strukturlockerung aufgeschlossen wird, um so die ausfüllende Wirkung selbst einer geringen Säuremenge in kurzer Zeit vollkommen zustande kommen zu lassen. Das erhaltene Produkt ist ein sehr gutes Isoliermittel gegen den elektrischen Strom. *W.* [R. 866.]

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs.

(Nr. 207 465. Kl. 22e. Vom 11./9. 1907 ab.

Karl Sünder in Legnano [Mailand].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs, gekennzeichnet durch Eintragen von Dinitrosoresorcin in Ammoniakflüssigkeit. —

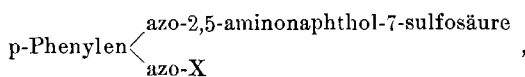
Bei den bisherigen Verfahren, bei denen Dinitrosoresorcin mit Ammoniak angeteigt wurde, wurden keine einheitlichen Produkte erhalten, wenn auch braune Färbungen damit erzielt werden konnten. Das Produkt enthielt freies Ammoniak und konnte nicht gemeinsam mit anderen Farbstoffen, besonders nicht mit Beizenfarbstoffen, gedruckt werden. Bei vorliegendem Verfahren, bei welchem umgekehrt das Dinitrosoresorcin in relativ kleine Mengen Ammoniak eingetragen wird, erhält man einen einheitlichen Körper, der sich umkristallisieren läßt, kein Ammoniak enthält und in neutraler und saurer Lösung direkt aufgedruckt werden kann, wobei sehr solide Brauntöne erzielt werden. Das Produkt ist mit anderen Farbstoffen basischer und saurer Natur, insbesondere auch mit Beizenfarbstoffen, gleichzeitig verwendbar.

Kn. [R. 954.]

Verfahren zur Darstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen. (Nr. 206 954. Kl. 22a. Vom 11./8. 1906 ab. [By]. Zusatz zum Patente 205 251 vom 13./3. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 205 251 zur Darstellung von schwarzen, den Glycinrest $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ enthaltenden Polyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man an Stelle der Tetrazoverbindung des Farbstoffs p-Aminobenzolazo- γ -aminonaphtholsulfosäure hier die Tetrazoverbindung des Farbstoffs p-Aminobenzolazo-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäure mit 2 Molekülen einer den Glycinrest enthaltenden Komponente oder in beliebiger Reihenfolge mit einem Molekül dieser

Verbindungen und einem Molekül einer anderen Komponente vereinigt oder den Disazofarbstoff



wobei X eine beliebige oder eine den Glycinrest enthaltende Komponente bedeutet, nach erfolgter Monodiazotierung entweder mit einer ebenfalls den Glycinrest enthaltenden Komponente oder, falls der Disazofarbstoff diesen Rest schon enthält, mit einer beliebigen Komponente vereinigt. —

Die Farbstoffe sind ebenso wie die nach dem Hauptpatent mittels γ -Säure anstatt 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure enthaltenen vorzüglich löslich, besitzen eine ungewöhnlich große Verwandtschaft zur Baumwollfaser und sind daher besonders zum Färben von Halbwole geeignet. Ihre Nuance ist bedeutend blauer als die der Farbstoffe des Hauptpatents. *Kn.* [R. 781.]

Verfahren zur Darstellung von Körperfarben. (Nr. 206 881. Kl. 22f. Vom 2./6. 1906 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Körperfarben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffkombinationen aus diazotiertem o- oder p-Nitranilin und 2-Naphthol-6-sulfosäure in üblicher Weise auf Farblacke verarbeitet. —

Die benutzten Farbstoffe sind bisher noch nicht zur Herstellung von Körperfarben verwendet worden, sind aber hierzu, besonders geeignet. Sie liefern orangerote bis scharlachfarbene Farblacke, die durch ihre klare Nuance und sehr gute Leuchteith ausgezeichnet sind und sich in letzterer Hinsicht besonders von den unter Benutzung der gewöhnlichen sauren Azorangen hergestellten Farben unterscheiden, denen sie auch bezüglich ihrer Fällbarkeit als Metallsalze überlegen sind.

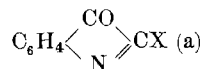
Kn. [R. 774.]

Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.

(Nr. 207 097. Kl. 22e. Vom 9./1. 1908 ab.

[Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe, darin bestehend, daß man die reaktionsfähigen α -Isatinderivate



mit molekularen Mengen substituierter Phenole oder Naphthole kondensiert, in welchen eine Orthostellung zu einem Hydroxyl frei ist. —

Die Verwendung der im Anspruch bezeichneten Verbindungen zur Kondensation mit α -Isatinderivaten führt zu Produkten, die gegen Alkali widerstandsfähig sind, während bei der Kondensation mit einfachen unsubstituierten Phenolen zwar Farbstoffe entstehen, die aber durch Alkali, namentlich in der Wärme, entfärbt oder zersetzt werden. Die Farbstoffe färben aus der Küpe in rotvioletten bis tiefblauen oder tiefgrünen Tönen. *Kn.* [R. 868.]

Verfahren zur Herstellung von Bromsubstitutionsprodukten des β -Naphthindigos. (Nr. 207 487. Kl. 22e. Vom 14./11. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Bromsubstitutionsprodukten des s-Naphthindigos, darin bestehend, daß man letzteren, zweckmäßig mit

¹⁾ Diese Z. 22, 317 (1909).

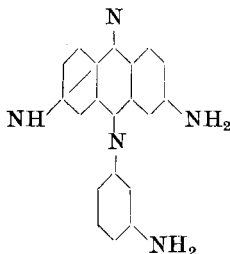
einem indifferenten Verdünnungsmittel verdünnt, mit Brom behandelt. —

Während nach Patent 193 970 β -Naphthindigo nicht direkt bromierbar sein, sondern zerstört werden soll, erhält man bei vorsichtiger Arbeit nach vorliegendem Verfahren Bromsubstitutionsprodukte mit 1 bis 4 Atomen Brom, welche aus der Küpe in grünen Tönen färben, die echter und klarer sind als die des β -Naphthindigos selbst. *Kn.* [R. 956.]

Verfahren zur Darstellung bordeauxfärbender Schwefelfarbstoffe aus Safraninen. (Nr. 207 096.

Kl. 22d. Vom 15./5. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung bordeauxfärbender Schwefelfarbstoffe aus Safraninen, darin bestehend, daß man ein Polysulfid bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf dasjenige Safranin, welches durch folgende Formel:



gekennzeichnet ist, bzw. dessen Homologe und Halogensubstitutionsprodukte einwirken läßt. —

Die Ausgangsmaterialien werden erhalten, indem man die aus p-Phenylendiamin und Anilin oder dessen Homologen oder Halogenderivaten mit freier Parastellung dargestellten Indamine mit m-Phenylendiamin, Chlor-m-phenylendiamin oder Chlor-m-tolylendiamin zum Azin oxydiert. Bisher sind zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen nur Oxyazine, Aminooxyazine oder wenigstens solche Derivate verwendet worden, die in dem mit dem Azinstickstoff verbundenen Benzolkern keine Aminogruppe enthalten. Gegenüber diesen haben die neuen Produkte eine größere Affinität zur Faser und sind durch sehr intensive und mehr nach Rot gehende Nuancen ausgezeichnet. *Kn.* [R. 782.]

II. 18. Bleicherei. Färberei und Zeugdruck.

Reinigen von Wolle. In den Wollwäschereien von Tubize werden die mit Benzin usw. vorbehandelten Wollen mit gasförmiger, schwefliger Säure für sich oder zum Zwecke der Carbonisierung in Mischung mit wenig Schwefelsäureanhydrid behandelt. Die Anwendung des Gases bezweckt sowohl eine bleichende Wirkung auf die Wolle wie auf die von dem Benzin oder sonstigen Lösungsmitteln aufgenommenen Fette. Ferner sollen dadurch die freien Fettsäuren aus den fettsauren Salzen abgeschieden werden, auch soll das Gas als Treibmittel zum Transportieren des Benzins dienen und die mit dem Arbeiten mit letzterem verbundene Explosionsgefahr herabsetzen helfen. Die Behandlung ist folgende: Tränken der Wolle in einem geschlossenen Behälter, aus welchem die Luft ev. vorher entfernt worden ist, mit einem passenden Lösungsmittel, Einpressen von Schweflig-

säuregas für sich oder in Mischung mit wenig Schwefelsäureanhydrid in den Autoklaven, Bleichung des Fettes und der Wolle und Erzeugung von Druck im Behälter. Schließlich Entfernung des Lösungsmittels und der von diesem aufgenommenen Fette, weitere Behandlung der Wolle mit warmem oder kaltem Wasser zwecks Auslaugung der entstandenen Sulfite und der Reste der schwefligen Säure. (*Z. f. d. ges. Textilind.* 12, 206.) *Massot.*

E. Ristenpart. Der Nachweis der Beizung mit holzsaurem Eisen auf blauschwarzer Seide. (Färber-Ztg. (Lehne) 20, 45.)

Nachdem man sich durch Veraschen eines Musterabschnittes von der Gegenwart von Eisen überhaupt überzeugt hat, erhitzt man 0,5 g desselben mit 10 bis 20 ccm 0,5%iger wässriger oder alkoholischer Salzsäure im Reagensglase zum Kochen. Der salzsaure Auszug wird abgossen, abgekühlt, mit destilliertem Wasser etwa auf das fünffache Volumen verdünnt und mit etwas Ferrocyankaliumlösung versetzt. Tritt keine Grün- bis Blaufärbung ein, so ist bei der Herstellung des Musters kein holzessigsaures Eisen verwandt worden. Liefert die Probe andererseits ein positives Ergebnis, so kann das nachgewiesene Eisen von holzessigsaurem Eisen herrühren. Es muß von holzsaurem Eisen herkommen, wenn gleichzeitig Berliner Blau auf der Faser vorhanden ist. Die Prüfung auf Berliner Blau wird in bekannter Weise durch Behandlung der mit Wasser von Salzsäure befreiten Seide mit Sodaauslösung, Ansäuern des Auszuges und Versetzen mit Eisenchlorid, nachgewiesen. Fällt die Prüfung auf Berliner Blau in negativem Sinne aus, so kann es sich nur um ein Parischwarz handeln. In diesem Falle versagen die einfachen chemischen Hilfsmittel, um festzustellen, ob das Eisen als holzessigsaures Eisen Verwendung gefunden hat. Man gelangt jedoch zum Ziele, wenn man das Muster etwa eine halbe Stunde bei Siedetemperatur in Blauholzseifenlösung einlegt. War der betreffende Fitzen mit holzessigsaurem Eisen gebeizt, so wird er nach dem Auswaschen und Trocknen, mit einem unbehandelten Strängehen desselben Musters verglichen, eine ins Grünschwarze spielende Färbung zeigen. Nach der geschilderten Methode ist man in der Lage, zu unterscheiden, ob ein Blauschwarz auf Seide nach dem alten bewährten Beizverfahren mit holzessigsaurem Eisen behandelt worden ist, oder ob eine minderwertige Ersatzmethode zur Anwendung kam. *Massot.* [R. 555.]

Verfahren zum Färben von Baumwolle mit Sulfifarbstoffen. (Nr. 207 773. Kl. 8m. Vom 7./3. 1907 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Baumwolle mit Sulfifarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß im Schwefelalkalibade bei Gegenwart von Phosphaten oder Boraten, wie insbesondere Dinatriumphosphat, Phosphorsalz, Borax, gefärbt wird. —

Durch die Zusätze wird ein rascheres Aufziehen der Farbstoffe bewirkt, so daß, insbesondere bei niederen Temperaturen, intensivere Färbungen als bisher erhalten werden können. Eine Ausfällung des Farbstoffes durch die Zusätze findet nicht statt. *Kn.* [R. 953.]

Verfahren zum Drucken mit Gallocyaninfarbstoffen. (Nr. 207 323. Kl. 8n. Vom 5./3. 1908 ab. [Geigy].)

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken mit Gallo-cyaninfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gallo-cyaninfarbstoffe bei Anwesenheit einer zur Lösung des Farbstoffs ausreichenden Menge von aromatischen Sulfosäuren bzw. ihrer Salze gelöst und gedruckt werden. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Farbstofflösungen von zum Drucken genügend hoher Konzentration, während bisher die Gallo-cyaninfarbstoffe nur als Bisulfit- oder Leukoverbindungen zum Druck benutzt werden konnten. Geeignet sind in erster Linie die leicht zugänglichen Naphthalinsulfosäuren. *Kn.* [R. 873.]

Verfahren zur Nachbehandlung von Dithioalkylthioindigofärbungen auf pflanzlichen Fasern. (Nr. 206 567. Kl. 8m. Vom 30./7. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Nachbehandlung von Dithioalkylthioindigofärbungen auf pflanzlichen Fasern, gekennzeichnet durch die Anwendung von Kupfersalzen. —

Die mit Thioalkylthioindigofarbstoffen gefärbten Fasern werden bei längerer Belichtung morsch. Dieses Morschwerden wird durch die vorliegende Nachbehandlung verhindert, was um so überraschender ist, weil mit Schwefelfarbstoffen gefärbte pflanzliche Fasern durch die Nachbehandlung mit Kupfersalzen sonst geschwächt werden. Außerdem nimmt durch das Verfahren die Lichtechtheit zu. Die Farbstoffe werden erhalten, indem man beispielsweise p-Amino-o-nitrobenzoesäure durch Vermittlung der Diazverbindung in Äthylthionitrobenzoesäure umwandelt, dann reduziert und in analoger Weise die neue Aminosäure mit Hilfe von Chlor-essigsäure in Äthylthiophenylthioglykol-6-carbonsäure überführt; diese liefert bei der Alkalischmelze 6-Äthylthio-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure, durch deren Oxydation mit Ferricyankalium 6,6'-Diäthylthiothioindigo gewonnen wird.

Kn. [R. 695.]

Desgl. (Nr. 206 568. Kl. 8m. Vom 3./3. 1908 ab. Zusatz zu vorstehendem Patente.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 206 567 zur Nachbehandlung von Dithioalkylthioindigofärbungen auf pflanzlichen Fasern, darin bestehend, daß statt der Kupfersalze Eisensalze Verwendung finden. —

Durch die Eisensalze werden ebenso wie nach dem Hauptpatent durch Kupfersalze die Fasern vor Schwächung geschützt, und außerdem wird die Lichtechtheit erhöht. *Kn.* [R. 696.]

Verfahren zur Erzeugung bügelechter oder gegen Feuchtigkeit empfindlicher Gaufreeffekte auf Garnen, Geweben o. dgl. mittels Eiweißstoffe. (Nr. 203 901. Kl. 8n. Von 4./5. 1907 ab. Dr. E. A. Franz Düring in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung bügelechter oder gegen Feuchtigkeit empfindlicher Gaufreeffekte auf Garnen, Geweben oder dgl. mittels Eiweißstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsgut nach der Tränkung mit der zu koagulierenden Substanz mit kalter oder mäßig erwärmter, eine Gerinnung nicht herbeiführender Gaufrierwalze kalandert und dann erst in geeigneter Weise einer so starken Hitze ausgesetzt wird, daß das Eiweiß oder dgl. gerinnt und einen beiderseitigen unlöslichen Überzug über dem Arbeitsgut bildet.

Die bereits vorgeschlagene Behandlung von Gaufreeffekten mittels Fett- oder Nitrocelluloselösungen hatte besonders bei größeren Pressungen den Nachteil, daß das Gewebe verschmiert wurde und einen fettigen oder bei Benutzung von Nitrocellulose einen glasigen Griff bekam. Die auch schon vorgeschlagene Behandlung mit Eiweißstoffen derart, daß das mit Albuminlösung getränkte Gewebe mit einer heißen Walze gaufriert wurde, hat den Nachteil, daß die Walzen schnell verschmiert werden und das Gewebe außerdem an den Walzen festklebt. Diese Übelstände werden bei dem vorliegenden Verfahren, bei dem kalt gaufriert und erst dann das Eiweiß durch Erhitzen zum Gerinnen gebracht wird, vollständig vermieden. *Kn.* [R. 775.]

II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung.

A. F. Diehl. Alte und neue Gerbmethode oder natürliche und künstliche Gerbung. (Günthers Gerber-Ztg., Ledertechn. Rundschau 1909, 33 bis 35. 4./2.)

Verf. gibt eine kurze Darstellung der alten und neuen Gerbmethode. Er findet, daß die neue alle Vorteile der alten aufweist, dagegen deren Nachteile vermeidet. Die wesentlichen Merkmale der neuen Methode sind Wärme und Bewegung, die zur Abkürzung des Gerbprozesses beitragen.

ö. [R. 752.]

Verfahren zum Ausfüllen der Poren in Holzflächen zwecks Vorbereitung für die Politur. (Nr. 206 882. Kl. 22g. Vom 14./1. 1906 ab. Ludwig Krohn, Inhaber der Firma C. Bratsch in Reinickendorf b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Ausfüllen der Poren und Risse in Holzflächen zwecks Vorbereitung für die Politur, dadurch gekennzeichnet, daß indifferente Pulver, wie Schwerspat, Witherit, Bolus oder Speckstein oder Gemische derselben, mit einem pulverförmigen Bindemittel, bestehend aus harzsaurem Kalk, harzsaurem Magnesium oder harzsaurem Tonerde, und mit Spiritus zu einem mäßig dünnen Brei angerührt werden, welcher durch anhaltendes, bis zur Verdunstung des Spiritus währendes Reiben in die Poren gepreßt wird. —

Für das Verfahren wichtig ist die geringe Löslichkeit der genannten Verbindungen in Alkohol. Alle drei lösen sich nur schwer und langsam in Alkohol auf. Es tritt demnach beim Verreiben eines solchen Gemisches in die Holzporen in diesen ein ganz langsames Abbinden der Masse ein, und der Arbeiter gewinnt dadurch Zeit, die Arbeit sorgfältig auszuführen. *W.* [R. 860.]

Verfahren zum Aufbereiten von Werkhölzern für die Tischlerei und verwandte Gewerbe. (Nr. 206 997. Kl. 38h. Vom 11./5. 1906 ab. Dresdener Werkstätten für Handwerkskunst, Karl Schmidt in Dresden-A.)

Patentanspruch: Verfahren zum Aufbereiten von Werkhölzern für die Tischlerei und verwandte Gewerbe, dadurch gekennzeichnet, daß die rohen Hölzer für längere Zeit — bis zu der gewünschten voll-

ständigen oder teilweisen Durchdringung — in nasse, humusreiche Erde, welcher alkalihaltige Laugen zugesetzt wurden, eingebettet werden. —

Die Hölzer werden in Erdgruben oder große Behälter abwechselnd mit der mit Alkali versetzten nassen Erde eingetragen. Als Alkali wird Kalkmilch oder Jauche aus Pferdeställen verwendet.

Das Verfahren eignet sich besonders gut für Redwood. Bretter aus derartigem Holze von 3—4 cm Dicke werden nach 2—3 Monaten langem Lager in der Erdgrube durchgefärbt. Die Färbung ist verschieden je nach der Holzart, sie spielt zwischen grau, graubraun und graublau bis dunkelblau, dunkelbraun und schwarz. W. [R. 863.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Verein. Staaten. Die Rübenzuckerzeugung in der Kampagne 1908/09 wird von der „Beet Sugar Gazette“ (Chicago) auf 421 244 sh. t (von 2000 Pfund) geschätzt gegenüber 463 628 t i. V. Der Ausfall erklärt sich hauptsächlich durch die Produktionsabnahme im Staat Kolorado, eine Folge sehr ungünstiger Witterungsverhältnisse. Insgesamt haben sich 63 Fabriken an der Kampagne beteiligt. An der Spitze der Produktion steht Kolorado, darauf folgen ihrer Bedeutung nach Kalifornien, Michigan, Utah, Idaho und Wisconsin. Im vergangenen Jahre ist nur eine neue Fabrik errichtet worden (Corcoran, Kalifornien), und auch für die diesjährige Kampagne ist nur eine Fabrik zurzeit im Bau begriffen (Santa Ana, Kalifornien). Der geringe Fortschritt der Industrie wird auf die Unsicherheit der Gestaltung des neuen Zuckerzolltarifs zurückgeführt. D. [K. 319.]

Die Produktion von Portlandzement in den Verein. Staaten i. J. 1908 wird in einem von Edwin C. Eckel verfaßten vorläufigen Bericht des U. S. Geological Survey auf insgesamt 40 Mill. Faß geschätzt gegenüber 48 785 000 Faß i. J. 1907 und 46 463 000 Faß i. J. 1906. Es ist dies das erste Mal, daß die Industrie einen Rückgang zu verzeichnen hat; er erklärt sich durch die allgemeine Depression, welche im letzten Jahre geherrscht hat. Da zu Beginn des laufenden Jahres sehr große Lagervorräte vorhanden waren, so darf man, auch wenn das Geschäft sich, wie erwartet wird, wieder hebt, kaum darauf rechnen, daß die Produktion den gleichen Umfang wie i. J. 1907 erreichen wird. Die gesamte Produktionsfähigkeit aller gegenwärtig vorhandenen Zementfabriken wird auf ungefähr 60 Mill. Faß im Jahre angegeben.

D. [K. 329.]

Brasilien. Die Gummiernte des Amazonasgebiets, die bekanntlich vom 1./7. eines Jahres bis zum 30./6. des andern gerechnet wird, betrug 1907/08: 37 152 t und weist damit gegen die Vorernte einen Rückgang von 844 t auf; dieser erstreckt sich namentlich auf das Inselgebiet in der Nähe von Para und auf die Gummidistrikte Perus. Die Preise erreichten im Februar 1908 mit 2 s 9 d ihren tiefsten Stand. Der außerordentliche Rückgang bedeutete für das ganze Amazonasgebiet einen schweren Schlag. Die Lage hat sich inzwischen durch Wertsteigerung des Gummis etwas gebessert, aber es werden noch Jahre vergehen müssen, ehe der Handel die Folgen dieser Krise überwunden haben wird. Über die Größe der Gesamternte 1908/09 läßt

sich etwas Sicheres noch nicht sagen, doch scheint die Vermutung einer kleineren Ernte berechtigt. (Nach einem Bericht des Kaiserl. Konsulats in Para vom 15./1. 1909.) — Nach einem weiteren Berichte wurden i. J. 1908 aus Para, Manaos und Iquitos 38 063 (1907: 37 513) t Gummi ausgeführt; es hat somit gegen das Vorjahr eine Zunahme um 550 t stattgefunden. Von der Gesamtausfuhr gingen nach Europa 20 524 (20 907), nach Amerika 17 539 (16 606) t. —I. [K. 383.]

Japan. Die neue Pfefferminzernte wird auf nahezu 150 000 Pfd. Mentholkrystalle und fast 200 000 Pfd. Pfefferminzöl geschätzt. D.

Cochin. An dem Handel des Hafens von Cochin (Malabarküste) war Deutschland insgesamt im Jahre 1907/1908 mit 26,5 (24,7)%, Großbritannien mit 38,5 (42,0)% beteiligt. Von wichtigeren Waren der Einfuhr bewerteten sich (in Rupien): Chemikalien 42 122 (51 335), Porzellanwaren 56 241 (56 203), Glas und Glaswaren 13 933 (12 995), Metalle 225 552 (30 858), Metallwaren 114 088 (265 057), Papier 65 640 (42 470), Zündhölzer 21 452 (26 430), Spirituosen, Wein und Biere 67 504 (56 942), Zement 18 284 (7913), Petroleum 535 763 (236 527). — Ausfuhr: Cocosnußöl 1 642 676 (1 382 581), Cocosnußölkuchen 591 326 (544 501), Koprah 296 280 (118 390), Lemongrassöl 287 359 (415 775), Sandelholz 480 (110), Graphit 123 760 (117 631). (Nach einem Berichte des Kais. Konsulats in Cochin.) —I. [K. 307.]

Kalkutta. Ein Bericht des amerikanischen Generalkonsuls weist auf die fortschreitende Entwicklung der indischen Glimmerindustrie hin. Die Gesamtausfuhr ist i. J. 1907 um 477 666 Doll. oder 59,75% dem vorhergehenden Geschäftsjahre gegenüber gestiegen. Bei Kodarma an der East India Railway, 250 Meilen von Kalkutta, hat eine amerikanische Gesellschaft eine Glimmermine erworben, in welcher sie 700 Leute beschäftigt. (Daily Consular and Trade Reports.)

D. [K. 293.]

Großbritannien. Die Gesamteinfuhr an Papier und Pappe stellte sich i. J. 1908 (1907) auf 9 442 603 (8 877 375) cwts. und bewertete sich auf 5 799 950 (5 673 887) Pfd. Sterl. Aus Deutschland gelangten an unbedrucktem Papier auf Rollen 138 680 (104 422) cwts. i. W. v. 77 571 (74 577) Pfd. Sterl., an sonstigem, unbedrucktem Papier 193 060 (378 131) cwts. i. W. v. 174 614 (342 904) Pfd. Sterl. und an bedrucktem Papier 45 571 (49 001) cwts. i. W. v. 112 046 (131 813) Pfd. Sterl. zur Einfuhr. Zur Papierbereitung wurden 15 535 (20 038) t leinene und baumwollene Lumpen i. W. v. 157 680 (206 153) Pfd. Sterl.,