

Referate.

1. 3. Pharmazeutische Chemie.

Verfahren zur Darstellung von Glycerinphosphaten, insbesondere des kristallisierten Natriumglycerinphosphats. (Nr. 208 700. Kl. 12o. Vom 28./2. 1907 ab. Les Etablissements Poulenc Frères in Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Glycerinphosphaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin mit einbasischen Phosphaten erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Vakuum anwendet, um eine vollkommene Esterifizierung herbeizuführen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überschuß an Glycerin (vorzugsweise 2 Mol. Glycerin auf 1 Mol. Phosphat) derart verwendet wird, daß Diglycerinphosphat der Formel $(C_3H_7O_2)_2PO_4M'$ entsteht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß den Ansprüchen 1, 2 oder 3 dargestellten Rohprodukte mit Natronlauge oder dgl. verseift, zu dem Zwecke, das darin enthaltene Diglycerinphosphat der Formel $(C_3H_7O_2)_2PO_4M'$ zum Monoglycerinphosphat der Formel $(C_3H_7O_2)_2PO_4M_2$ zu verseifen. —

Die Anwendung der sauren Phosphate an Stelle von freier Phosphorsäure bietet den Vorteil, daß eine Bildung von Triester verhindert wird, und nur das Natriumsalz des Diesters entsteht, der durch Verseifung glycerinphosphorsaures Salz ohne Bildung merklicher Mengen von Phosphorsäure liefert.

Kn. [R. 1606.]

Verfahren zur Darstellung von Eisensalzen der Arsenweinsäure und der Arsencitronensäure.

(Nr. 208 711. Kl. 12o. Vom 23./11. 1907 ab.

Dr. Carl Sorger in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Eisensalzen der Arsenweinsäure und der Arsencitronensäure, darin bestehend, daß man entweder die Alkalisalze der Arsenweinsäure bzw. Arsencitronensäure mit Eisensalzen umsetzt, oder die Eisentartrate bzw. Eisencitrate mit Arsensäure behandelt, oder schließlich Weinsäure bzw. Citronensäure auf Eisenarsenate einwirken läßt. —

Die erhaltenen Produkte sind 35mal weniger giftig als arsenige Säure und haben hohen therapeutischen Wert, weil sie ohne Magenbeschwerden vom alkalischen Darm resorbiert werden.

Kn. [R. 1598.]

Verfahren zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber. (Nr. 209 345. Kl. 12p. Vom 3./3. 1908 ab. Dr. Albert Busch in Braunschweig. Zusatz zum Patente 193 740 vom 13./12. 1906¹⁾.)

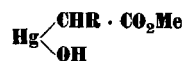
Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 193 740 geschützten Verfahrens zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der Hexamethylen-tetraminsilbernitrat-Doppelsalze hier Hexamethylen-tetraminsilbercarbonat in Lösungen von Albu-

mosen zur Auflösung bringt und dieso erhaltene Hexamethylen-tetraminsilbercarbonat - Albumosedoppelverbindung in der im Hauptpatent angegebenen Weise isoliert. —

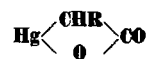
Die Produkte sind in Wasser löslicher als die des Hauptpatents.

Kn. [R. 1656.]

Verfahren zur Darstellung der Salze von Quecksilberfettsäuren von der Formel



und der entsprechenden Anhydride von der Formel

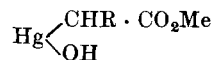


(R = Wasserstoff oder Alkyl).

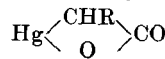
(Nr. 208 634. Kl. 12o. Vom 11./7. 1907 ab. Dr. Walther Schoeller und Dr.

Walther Schrauth in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Salze von Quecksilberfettsäuren von der Formel



und der entsprechenden Anhydride von der Formel



(R = Wasserstoff oder Alkyl),

dadurch gekennzeichnet, daß man Malonester oder deren Monoalkylsubstitutionsprodukte bei mehr oder weniger hoher Temperatur in Gegenwart von Wasser mit Quecksilberoxyd, und zwar bei Malonestern in äquivalenten Mengen, kondensiert und hierauf die entstandenen Monomercurimalonester in der üblichen Weise der Verseifung und der Abspaltung von Kohlendioxyd unterwirft. —

Die bisher bekannten zu Heilzwecken benutzten Quecksilberverbindungen besitzen meist nicht die erwünschte Wasserlöslichkeit und enthalten fast ausschließlich das Quecksilber in einer Form, die seine Abscheidung im Organismus beeinträchtigt. Diese Übelstände sind bei den vorliegenden Produkten vermieden. Die zur Synthese notwendigen Monomercurimalonester waren bisher unbekannt.

Kn. [R. 1512.]

Verfahren zur Darstellung von alkalilöslichen Verbindungen aus Aloin und Ferriverbindungen.

(Nr. 208 961. Kl. 12q. Vom 6./5. 1908 ab.

Adolf Diefenbach und Dr. Robert Meyer in Bensheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von alkalilöslichen Verbindungen aus Aloin und Ferriverbindungen darin bestehend, daß man Aloin bei Gegenwart von wässriger Ammoniak- oder Ätzalkalilösung mit Ferriverbindungen behandelt und die so erhaltene Lösung zweckmäßig im luftverdünnten Raum eindampft. —

Während die durch Einwirkung von Aloin auf Eisenchlorid erhaltene Lösung das Eisen in bereits durch Salzsäure in der Kälte abspaltbarem Zustande enthält, ist bei dem vorliegenden Produkt das Eisen komplex gebunden. Vor den Mischungen von Aloe

¹⁾ Diese Z. 21, 702 (1908).

mit Eisensalzen hat es bei gleich angenehmer Wirkung den Vorzug, bei gleicher Dosis wirksamer zu sein.

Kn. (R. 1602.)

Verfahren, um aromatische Oxaldehyde und Oxy-carbonsäureester mit Organomagnesiumverbindungen umzusetzen. (Nr. 208 886. Kl. 12q. Vom 9./6. 1907 ab. Dr. Paul Hoering und Dr. Fritz Baum in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren, um aromatische Oxaldehyde und Oxy-carbonsäureester mit Organomagnesiumverbindungen umzusetzen, darin bestehend, daß man Halogenmagnesiumalkyle auf die Alkoxyalkyläther aromatischer Oxaldehyde oder aromatischer Oxy-carbonsäureester einwirken läßt und aus den so erhaltenen Kondensationsprodukten gegebenenfalls die Alkoxyalkylätherreste durch Behandeln mit verseifenden Mitteln abspaltet. —

Die Umsetzung carbonylhaltiger Verbindungen mit Halogenmagnesiumalkylen läßt sich in der Regel in Gegenwart freier Hydroxylgruppen nicht durchführen, weil durch diese das Grignard'sche Reagens unter Bildung von unlöslichen Halogenmagnesiumsalzen zersetzt wird, welche die weitere Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen hindern. Die Alkyläther aromatischer Oxaldehyde und Oxy-säureester lassen sich zwar der Grignard'schen Reaktion unterwerfen, doch sind die Alkyläther zu schwer spaltbar, um aus den Reaktionsprodukten die freien Oxyverbindungen zu erhalten. Bei dem vorliegenden Verfahren lassen sich dagegen die Alkyloxyalkylgruppen leicht abspalten, so daß man zu den freien Oxyderivaten gelangt.

Kn. [R. 1599.]

Verfahren zur Darstellung von tertiären aromatischen Oxyalkoholen. (Nr. 208 962. Kl. 12q. Vom 22./7. 1908 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von tertiären aromatischen Oxyalkoholen, darin bestehend, daß man auf aromatische Oxy-carbonsäureester oder deren Alkalisalze 2—3 Mol. eines Alkylmagnesiumhaloids in der Kälte einwirken läßt. —

Bei der Einwirkung von Jodmethylmagnesium auf aromatische Oxy-carbonsäureester entstehen Phenole mit der Pseudoallylseitenkette, die sich zumeist zu den dimeren Verbindungen polymerisieren, während die intermediär entstehenden tertiären Oxyalkohole mit Ausnahme einiger Phenolätherderivate noch nicht isoliert worden sind. Die Darstellung tertiärer aromatischer Oxyalkohole mit freier Phenolhydroxylgruppe gelingt leicht nach dem vorliegenden Verfahren. Bei Einwirkung des ersten Moleküls Halogenmagnesiumalkyl fällt das in Äther nicht oder schwer lösliche Halogenmagnesiumsalz $R.OMgX$ aus, weitere zwei Moleküle Halogenmagnesiumalkyl lassen den Niederschlag verschwinden, und man kann nach Zersetzung mit verd. Säure und Ausziehen der ätherischen Lösung mit Alkali den gebildeten Oxyalkohol aus der alkalischen Lösung mittels Kohlensäure ausfällen. Das erste Molekül Magnesiumhalogenalkyl wird nicht vollständig zersetzt, und man erhält nach der Umsetzung einen Überschuß, so daß man einen Teil dieses ersten Moleküls weglassen kann. Man kann es sogar ganz ersparen, wenn man an Stelle der freien Oxydverbindung deren Alkalisalz verwendet. Die Produkte sind im Gegensatz zu den stark reizenden und giftigen Pseudoallylphenolen durch Ge-

ruch- und Geschmackslosigkeit ausgezeichnet und werden in der Blutbahn langsam in ungesättigte Verbindungen verwandelt, die als solche ausgeschieden werden. Sie sollen therapeutisch verwendet werden.

Kn. [R. 1603.]

Verfahren zur Darstellung des Mentholesters der α -Bromisovaleriansäure. (Nr. 208 789. Kl. 12o. Vom 10./3. 1907 ab. L. Ludy & Co. in Burgdorf [Schweiz].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des Mentholesters der α -Bromisovaleriansäure, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Monobromisovaleriansäurechlorid mit Menthol in Reaktion bringt. —

Durch die Einführung von Brom in den Isovaleriansäurementholester werden dessen spezifische Wirkungen gegen Hysterie und Neurasthenie erhöht. Die direkte Behandlung von Bromisovaleriansäure mit Menthol in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln ergibt zu geringe Ausbeuten, weshalb das vorliegende Verfahren eingeschlagen worden ist. Das Produkt hat gegenüber dem Methyl-ester der α -Bromisovaleriansäure und deren Dialkylamiden (Pat. 129 967) den Vorzug einer viel intensiveren therapeutischen Wirkung, weil es nicht nur die spezifisch beruhigende Wirkung der α -Bromisovaleriansäure auf das Zentralnervensystem, sondern auch diejenige des Menthols besitzt.

Kn. [R. 1596.]

Verfahren zur Darstellung von neutralen, gemischten Santalolestern zweibasischer Säuren. (Nr. 208 637. Kl. 12o. Vom 28./1. 1908 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neutralen, gemischten Santalolestern zweibasischer organischer Säuren, darin bestehend, daß man die sauren Santalolester zweibasischer Säuren in alkalischer Lösung mit Dialkylsulfaten oder Sulfosäurealkylestern behandelt. —

Während zur Beseitigung der Reizwirkungen des Santalöls neutrale Santalolester der Kohlensäure oder einbasischer organischer Säuren verwendet worden sind (Pat. 173 240, 182 627), war die Herstellung von neutralen Disantalolestern anderer zweibasischer Säuren technisch nur schwierig durchführbar, während die sauren Ester therapeutisch nicht verwertbar sind. Die vorliegenden gemischten Ester lassen sich einfach herstellen und besitzen die gewünschten Eigenschaften. Der aus der Patentschrift 173 240 bekannte gemischte Ester, nämlich Santalyläthylcarbonat, wird auf dem umgekehrten Wege wie die Produkte des vorliegenden Verfahrens erhalten, indem nämlich zuerst alkyliert und dann das Santalol eingeführt wird.

Kn. (R. 1514.)

Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Cotarnin. (Nr. 208 923. Kl. 12p. Vom 16./7. 1908 ab. F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel. Zusatz zum Patente 206 696 vom 29./9. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 206 696 geschützten Verfahrens zur Darstellung von cholsaurem Cotarnin, darin bestehend, daß man hier Cholsäure und Cotarnin in Form ihrer Salze aufeinander einwirken läßt. —

¹⁾ Diese Z. 22, 497 (1909).

Man erhält das Produkt ebenso wie bei der Einwirkung freier Cholsäure auf freies Cotarnin nach dem Hauptpatent. *Kn.* [R. 1509.]

Karl Dieterich. Zur Pharmakodiakosmie und chemischen Analyse der Hausen- und Fischblasen. (Chem.-Ztg. **33**, 357—358 u. 367—368. 1./4. u. 3./4. 1909. Helfenberg.)

In einem Auszuge aus einer Habilitationsschrift berichtet Verf. über die verschiedenen Handels-

sorten (Pharmakodiakosmie) und die analytische Wertbestimmung der Hausen- und Fischblasen. Er hat etwa 20 der wichtigsten Handelsorten russischen, chinesischen und amerikanischen Ursprungs untersucht und stellt den Werten dieser reinen Produkte die einer mit Leim verfälschten Hausenblase gegenüber. Die Untersuchungsmethode ist genau beschrieben. Die ermittelten abgerundeten Werte sind:

Hausenblasen	Russische (Saliensky, Beluga, Samovy) %	Chinesische %	Amerikanische (Brasilien, Vene- zuela, Maracaibo und Abfälle) %	Verfälschte Saliensky. (Mit Leim getränkt) %
Feuchtigkeitsgehalt	13 — 20	11 — 17	13 — 18	16
Aschegehalt	0,5— 1,7	0,9— 2,3	1 — 3,7	0,6
K ₂ CO ₃ i. d. Asche auf 100				
Asche berechnet:	8 — 33	32 — 53	6 — 37	72
Lösliche Anteile	65 — 81	68 — 86	59 — 75	82
Unlösliche Anteile.	1 — 19	2 — 15	9 — 25	1,5
Quellungszahl	0 — 49	14 — 25	16 — 55	25
Fettgehalt	0,1— 1,2	0,1— 1,2	0,1— 0,8	0,3
Collagegehalt	79 — 85	81 — 88	80 — 87	83
Rohglutingegehalt	66 — 82	69 — 74	66 — 75	82
Säurezahl	0 — 6,0	—	0 — 2,76	3,8
Jodabsorptionszahl	19 — 45,0	39 — 46	30 — 47	37
Aschegehalt v. Rohglutin . . .	0,4— 0,7	0,67	0,4— 0,7	0,4— 0,7
Optische Drehung v. Rohglutin	links	links	links	links
Prüfung auf Schwefel	positiv	positiv	positiv	positiv
Preis pro kg	4 — 18	2 — 11	1 — 4,50 M	—

Im Anschluß hieran unterzieht Verf. obige Werte einer eingehenden Besprechung. Die analytischen Werte der mit Leim verfälschten Salienskyblase weichen von denen der reinen Ware im Kaliumcarbonatgehalt in der Asche, im Verhältnis von Glutin zu Collagen, in der Quellungs- und Säurezahl ab. (Vgl. S. 1001.) *Fr.* [R. 1376.]

Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Präparats aus Perubalsam und Formaldehyd. (Nr. 208 833. Kl. 12o. Vom 28./7. 1906 ab. Otto Boerner in Friedenau.)

Patentansprache: Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Präparats aus Perubalsam und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Perubalsam in alkalisch-alkoholischer Lösung mit gasförmigem Formaldehyd behandelt. —

Das Präparat hat die antiseptischen und heilenden Eigenschaften des Balsams neben den wertvollen Eigenschaften des Formalins, ohne die nachteiligen Wirkungen des letzteren, insbesondere auf die Schleimhäute zu zeigen. *Kn.* [R. 1595.]

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

H. de la Praille. Die Sterilisation von Flüssigkeiten in der Kälte. (Rev. chim. pure et appl. **9**, 89 bis 91, 7./3. 1909.)

An Hand mehrerer Abbildungen werden Vorrich-

tungen zur Keimfreimachung von Flüssigkeiten beschrieben, die auf der Filtration durch Filterkerzen im luftverdünnten Raum beruhen.

C. Mai. [R. 1449.]

Verfahren zur Gewinnung von Acidalbumin bzw. Albumosen durch Behandlung von Eiweiß oder eiweißhaltigen Stoffen pflanzlicher Abstammung. (Nr. 209 207. Kl. 53i. Vom 10./11. 1907 ab. Emanuel Nußbaum in Wien.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Acidalbumin bzw. Albumosen durch Behandlung von Eiweiß bzw. eiweißhaltigen Stoffen pflanzlicher Abstammung mit verd. Säure oder einer verd. Lösung eines sauren Salzes bzw. einem Gemisch solcher und Hefe, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus den angeführten Stoffen eine Zuckerlösung (insbesondere aus Malz oder Malzzucker) zugesetzt und die ganze Masse bei Zimmer- oder besser bei einer Temperatur von 30—40° unter wiederholtem Aufrühren digeriert wird.

2. Die Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zur Behandlung von Leguminosen, Reis, Reisabfall und ähnlichen reichlich stärkehaltigen Stoffen, zum Zwecke der direkten Lösung der Eiweißstoffe, d. h. zur Herstellung von Acidalbumin bzw. Albumosen unter gleichzeitiger Gewinnung von Stärke (neben Cellulose) als Rückstand. —

Bei der bisher bekannten Behandlung eiweißhaltiger Stoffe mit verd. Säuren oder sauren Salzen und Hefe zur Herstellung von Acidalbumin oder Albumosen wurden nur mangelhafte Ausbeuten erhalten. Durch die gemeinsame Einwirkung der

Hefe und des Zuckerzusatzes erhält man nach vorliegendem Verfahren eine hohe Ausbeute an gelöstem Eiweiß. *Kn.* [R. 1584.]

Th. Merl. Zum Färbungsnachweis bei künstlich gefärbten Würsthüllen. (Pharm. Zentralh. 50, 215—217. 18./3. [29./1.] 1909. München.)

Beim Vorliegen von nur geringen Material- und Farbstoffmengen leistet bei Anwendung des an sich ganz zweckmäßigen amtlichen Verfahrens die zuerst von *Polenske* (Arb. Kais. Gesundheitsamt 17, 568 [1900]) beobachtete Eigenschaft der Salicylsäure, beim Ausrystallisieren aus Farbstofflösungen den Farbstoff mit sich zu reißen, gute Dienste. Man sammelt die durch Ansäuern ausgeschiedene Salicylsäure auf Glaswolle, wäscht sie oberflächlich mit kaltem Wasser ab und stellt eine konzentrierte Lösung davon in heißem Wasser her. Aus dieser Lösung lassen sich leicht auch ganz geringe Farbstoffmengen auf Wolle festhalten.

C. Mai. [R. 1444.]

W. D. Bigelow und F. C. Cook. Fleischextrakte und ähnliche Zubereitungen. Mit Studien der angewandten Untersuchungsverfahren. (U. S. Depart. of Agricult. Bur. of Chemistry. Bll. Nr. 114. 5./9. 1908. Washington. 56 S.)

Es wurden 6 Fleischextrakte, 7 flüssige Fleischextrakte und 18 ähnliche Erzeugnisse eingehend untersucht und die Untersuchungsergebnisse und -verfahren mitgeteilt. Es ist gegenwärtig noch nicht möglich, den relativen Nährwert der Proteide, Gelatinoide und einfachen Amide zahlenmäßig festzustellen. Es wäre sehr erwünscht, Versuche am Lebenden in dieser Richtung auszuführen. Jedemfalls können derartige Erzeugnisse nicht als konzentrierte Nahrungsmittel angesehen werden; ihr Nährwert ist im allgemeinen gering. Im Haus aus frischem Fleisch bei niedriger Temperatur hergestellte Fleischauszüge sind den im Handel befindlichen sog. Fleischsäften vorzuziehen.

C. Mai. [R. 1472.]

M. Monhaupt. Die Bestimmung von Butterfett neben Cocosfett. (Chem.-Ztg. 33, 305—306. 20./3. 1909.)

Zur Erkennung und Bestimmung geringer Mengen Butterfett neben großen Mengen Cocosfett leistet das Verfahren von *Kirschner* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 65 [1905]) gute Dienste, das auf der Abscheidung der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren durch Silbersulfat beruht. Aus dem Verhältnis der *Kirschner*- und der *Polenskische* Zahl läßt sich durch den Vergleich mit einer Tabelle ein Gehalt an Butterfett erkennen und berechnen. Durch Vereinigung des Ausschüttelungsverfahrens nach *R. K. Dons* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 705 und 15, 75 [1908]) mit einer Destillation des Filtrates wurde eine neue *Reichert-Meißsche* und durch Fällen des Destillates mit Silbersulfat eine neue *Kirschnersche* Zahl aufgestellt. Es wurde festgestellt, daß diese Zahlen mit steigendem Cocosfettgehalt stetig wachsen, und zwar erstere natürlich mehr. *C. Mai.* [R. 1453.]

A. Hugh Bryan. Verfahren zur Untersuchung von Ahornerzeugnissen und die Erkennung von Verfälschungen, zusammen mit der Darlegung der erhaltenen Ergebnisse. (U. S. Dep. Agricult. Bur. of Chemistry. Circular Nr. 40. 25./8. 1908. Washington. 13 S.)

Bei den untersuchten Proben Ahornzucker schwankt der Gehalt an Wasser von 3,05—11,0, Invertzucker 1,16—8,37, Asche 0,64—1,32%; direkte Polarisation 72,6—87,4; Säure als Äpfelsäure 0,65—1,67%. — Bei Ahornsirup lag der Wassergehalt nicht über 32%; die angewandten Untersuchungsverfahren werden beschrieben. Für die Beurteilung der Reinheit ist besonders der Aschengehalt und die sog. Bleizahl wertvoll. Die Verfälschungen bestehen zu meist aus granuliertem Zucker oder Zuckersirup.

C. Mai. [R. 1473.]

M. Gonnermann. Zur Untersuchung der Melassefüttermittel. (Z. öff. Chem. 15, 101—107. 30./3. [19./1.] 1909. Rostock.)

Das allgemeine Gewicht 23,2 g des Melassengemisches wird in der Neusilberschale abgewogen, mit heißem Wasser übergossen, nach kurzem Stehen in 193 ccm-Kolben gespült, eine halbe Stunde unter öfterem Umschwenken digeriert, abgekühlt, 7 ccm Bleiessig zugesetzt, mit Wasser aufgefüllt, filtriert und der erhaltene Polarisationswert verdoppelt. Sehr wichtig ist auch die Acidität des Melassen-trägers, da durch saure Reaktion die Melassenfüttermittel verderben.

C. Mai. [R. 1470.]

P. Carles. Bestimmung der Phosphorverbindungen in den Cerealien. (Ann. Chim. anal. 14, 57 bis 58. 15./2. 1909.)

Das Mehl usw. wird mit dem gleichen Gewicht Salpeter und dem zehnfachen Gewicht Natriumbicarbonat gemischt und die Mischung in kleinen Mengen in einen rotglühenden Platintiegel eingetragen. Der zerriebene Rückstand wird nochmals erhitzt, mit verd. Salpetersäure aufgenommen, das Filtrat eine halbe Stunde gekocht und die Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt. *C. Mai.* [R. 1451.]

M. und G. Carteret. Einwirkung von SO₂ auf Mehl und Getreide. (Bll. Soc. Chim. [4] 5/6, 270 [1909].)

Übereinstimmend mit *Dugast* haben die Verf. feststellen können, daß schweflige Säure ziemlich stark und schädlich auf Mehl und Getreide einwirkt.

Kaseliütz. [R. 1411.]

Francis Marre. Die schweflige Säure bei der Weinbereitung. (Rev. chim. pure et appl. 9, 91—93. 7./3. 1909. Paris.)

Es ist im allgemeinen gleichgültig, ob man in der Kellerei verflüssigtes Schwefeldioxyd oder festes Metabisulfat verwendet. Letzteres verdient nur insofern den Vorzug, als seine Anwendung sehr bequem und einfach ist, während ersteres das Vorhandensein komplizierter und kostspieliger Apparate voraussetzt.

C. Mai. [R. 1448.]

Lucien Robin. Nachweis der Benzoesäure und Salicylsäure in den gegorenen Getränken und der Milch. (Ann. Chim. anal. 14, 53—54. 15./2. 1909. Paris.)

50—60 ccm Wein, Obstwein oder Bier werden nach Zusatz von etwas Eisenchlorid und Salz- oder Schwefelsäure mit 40—50 ccm Äther ausgeschüttelt, wenn es sich nur um den Nachweis von Salicylsäure handelt. Nach zweimaligem Waschen des Äthers verwendet man die Hälfte davon zum Salicylsäurenachweis. Die andere Hälfte wird mit 25 ccm alkoholischer Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, die alkalische Lösung im Wasserbad verdampft und im Rückstand die Benzoesäure durch Überführen in Metadiamidbenzoesäure nach

dem früher (Ann. Chim. anal. **13**, 431 [1908]) angegebenen Verfahren nachgewiesen. — Bei Milch werden 50 ccm in dünnem Strahl unter Umrühren in eine Mischung von 10 ccm 5%iger Schwefelsäure und 20 ccm Alkohol eingegossen, nach 5 Minuten durch ein genügend großes Faltenfilter gegossen und das klare Filtrat durch vorsichtiges Drehen mit 50 ccm Äther ausgezogen. Zur Vermeidung von Emulsionsbildung empfiehlt es sich, den Scheidetrichter ganz mit Flüssigkeit zu füllen. Der Äther wird mit schwach alkoholhaltigem Wasser zweimal gewaschen, in zwei Teile geteilt und darin die Salicylsäure oder die Benzoesäure nachgewiesen.

C. Mai. [R. 1450.]

Em. Pozzi-Escot. Neues Verfahren zur schnellen Bestimmung der fixen organischen und der flüchtigen Säuren in den Weinen und gegorenen Getränken. (Ann. Chim. anal. **14**, 99—100. 15./3. 1909.)

100 ccm Wein usw. werden auf 2—3 ccm abgedampft, der Rückstand mit überschüssigem Alkohol behandelt, abfiltriert, der Filterinhalt verascht und die Aschenalkalität mit Salpetersäure in Gegenwart von Helianthin titriert. Weitere 100 ccm der Probe werden mit Baryt neutralisiert, auf 2 bis 3 ccm verdampft und zum Rückstand 100 ccm einer 2%igen alkoholischen Bariumbromidlösung zugesetzt, wodurch die fixen Säuren mit Ausnahme der Milchsäure gefällt werden, während die flüchtigen Säuren in Lösung bleiben. Man filtriert, wäscht mit Alkohol aus, verascht das Filter und titriert die Carbonate ebenfalls mit Salpetersäure, indem man ebenso wie oben als H_2SO_4 berechnet. Der Unterschied beider Titrations ergibt die gesamten fixen Säuren. Letztere als Schwefelsäure ausgedrückt und vermindert um die Gesamtsäure in 100 ccm der Probe mit Phenolphthalein ermittelt, ergibt die flüchtige Säure. C. Mai. [R. 1452.]

A. Jägerschmid. Nachweis von Caramel in Wein, Kognak und Bier. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 269. 1./3. [9./2.] 1909. Straßburg i. E.)

100 ccm Wein usw. werden mit Eiweißlösung auf direktem Feuer unter Umschwenken bis zur völligen Abscheidung des Eiweißes erhitzt, das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft und ein Teil davon mit Äther und ein anderer mit Aceton in einer Schale emulgiert. Die ätherische Lösung wird in die Vertiefung einer Porzellantüpfelplatte abgegossen und der Verdunstungsrückstand mit 1—2 Tropfen frisch bereiteter Resorcinsalzsäure (1%) versetzt. Bei Vorhandensein von Caramel tritt sofort kirschrote Färbung ein, die dauernd anhält. Der nötigenfalls filtrierte Acetonauszug gibt bei Gegenwart von Caramel mit gleichen Teilen Salzsäure carmoisinrote Färbung. C. Mai. [R. 1447.]

C. von der Helde und H. Steiner. Über die Bestimmung der Bernsteinsäure im Weine. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 291—307. 15./3. [29./1.] 1909. Geisenheim.)

50 ccm Wein werden durch Eindampfen entgeistet, mit 1 ccm 10%iger Bariumchloridlösung und nach Zugabe von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit gepulvertem Bariumhydroxyd bis zur eintretenden Rötung versetzt, auf 20 ccm eingedampft, nach dem Erkalten unter Umrühren 85 ccm Alkohol zugefügt, nach zweistündigem Stehen der Niederschlag

abfiltriert, mit 80%igem Alkohol ausgewaschen, mit heißem Wasser in die Schale zurückgespitzt, der Alkohol auf dem Wasserbad völlig verjagt und mit je 3—5 ccm 5%iger Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung erhitzt. Nach beendeter Oxydation wird der Permanganatüberschuß mit Schwefeldioxyd entfernt, nach dem Ansäuern mit 25%iger Schwefelsäure der Braunstein durch Schwefeldioxyd gelöst, die auf 30 ccm eingedampfte und mit 40%iger Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit in einem besonderen Perforationsapparat 9 bis 12 Stunden mit Äther erschöpft, der Äther verdampft, der Rückstand mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge neutralisiert, mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt und in 50 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammium der Silberüberschuß zurücktitriert. C. Mai. [R. 1454.]

C. von der Helde und H. Steiner. Über die Bestimmung der Äpfelsäure im Weine. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 307—315. 15./3. [29./1.] 1909. Geisenheim.)

Aus 50 ccm Wein wird zunächst nach der amtlichen Anweisung in sinngemäßer Abänderung die Weinsäure entfernt, dann die Bernsteinsäure nach besonderem Verfahren (siehe vorstehendes Referat) bestimmt, darauf die Summe von Bernstein- und Äpfelsäure ermittelt und letztere aus der Differenz berechnet. Hierzu werden Essig- und Milchsäure in Form ihrer in Alkohol löslichen Bariumsalze entfernt, Äpfel- und Bernsteinsäure zusammen mit Äther ausgezogen, der in den Äther übergegangene Gerbstoff mit Tierkohle beseitigt und die Summe von Äpfel- und Bernsteinsäure aus der Alkalität der Asche ihrer Alkalisalze bestimmt.

C. Mai. [R. 1455.]

F. Repiton. Bestimmung der Mineralsäuren im Essig. (Moniteur scient. [4] **23**, 172. März 1909.)

Verf. hält das von Richardson und Bowen vor kurzem (Moniteur scient. [4] **23**, 42) veröffentlichte Verfahren zur Bestimmung der Mineralsäuren im Essig für zu umständlich und schlägt selbst folgende Methode vor: Zunächst wird die Gesamtsäure des Essigs durch Titration mit Calciumsaccharat und Phenolphthalein als Indicator festgestellt. Sodann wird eine neue Menge Essig mit Natron neutralisiert und nach Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure (von Sirupkonsistenz) der Destillation im Dampfstrom unterworfen, bis kein saures Destillat mehr übergeht. In einem aliquoten Teil des Destillats wird wiederum die Acidität bestimmt wie vorher. Ist diese die gleiche wie die Gesamtsäure, so sind keine freien Mineralsäuren vorhanden gewesen. Anderenfalls bestimmt man die Mineralsäuren für sich. Wr. [R. 1546.]

K. Lendrich und E. Nottbohm. Verfahren zur Bestimmung des Caffeins im Kaffee. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 241—265. 1./3. [20./1.] 1909. Hamburg.)

20 g auf 1 mm Korngröße gemahlener und gesiebter roher oder gerösteter Kaffee werden nach dem Durchmischen mit 10 ccm Wasser unter zeitweiligem Umrühren 2 oder 1 Stunde stehen gelassen, mit Tetrachlorkohlenstoff über direktem Feuer 3 Stunden ausgezogen, von dem mit 1 g festem Paraffin versetzten Auszug das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand einmal mit 50 ccm und dreimal mit je 25 ccm siedenden Wassers ausge-

zogen, abfiltriert, das Filter mit siedendem Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit 10 oder 30 ccm 1%iger Kaliumpermanganatlösung vermischt, nach einer Viertelstunde das Mangan durch tropfenweisen Zusatz 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung, die in 100 ccm 1 ccm Eisessig enthält, abgeschieden, die Flüssigkeit eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, heiß filtriert, der Rückstand heiß nachgewaschen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand eine Viertelstunde bei 100° getrocknet, mit warmem Chloroform erschöpft und der Abdampfrückstand des Auszuges nach halbstündigem Trocknen bei 100° gewogen. *C. Mai.* [R. 1445.]

Julius Tóth. Beiträge zur Bestimmung der relativen Mengen der in den Tabaken vorkommenden organischen Säuren vor und nach der Fermentation. (Chem.-Ztg. 33, 338—339. 27./3. 1909.)

Gegenüber der Ansicht von K i ß l i n g (Chem.-Ztg. 32, 717 [1908]) stellt Verf. fest, daß in den mit wasserfreiem Äther hergestellten Tabakauszügen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor nicht enthalten sind. — Die Menge der gesamten organischen Säuren schwankte in den untersuchten Tabaken zwischen 0,62 und 3,01%; durchschnittlich betrug sie 1,59%, als wasserfreie Oxalsäure berechnet. Die flüchtigen organischen Säuren zeigen infolge der Fermentation manchmal eine Zunahme und manchmal Abnahme; die Zunahme betrug durchschnittlich 0,59, die Abnahme 0,63%. Der Oxalsäuregehalt nimmt ebenfalls manchmal ab und manchmal zu. *C. Mai.* [R. 1457.]

Julius Grünwald. Die Gefährlichkeit von Bleiverbindungen in Industrie und Haushalt. (Österr. Chem.-Ztg. 12, 33—36. 1./2. 1909.)

Eine ausführliche Besprechung der Gefahren der Bleiverbindungen in der Industrie, speziell in der Keramik. *Ditz.* [R. 1299.]

Árpád Kríž. Ein Beitrag zur Verbesserung von Staubschutzrespiratoren. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 57, 39—42. 23./1. 1909.)

Einleitend werden vom Verf. die Anforderungen mitgeteilt, welche an einen guten Respirator in bezug auf Verlässlichkeit im Schutze und Bequemlichkeit in der Handhabung gestellt werden müssen. Hierauf wird ein nach den Angaben des Verf. hergestellter, bei der Pöfbramer Silber- und Bleihütte mit Erfolg erprobter Respirator näher beschrieben, der aus dem Staubfilter oder Einatmer und aus dem Nasenschützer oder Ausatmer besteht. *Ditz.* [R. 1298.]

I. 8. Elektrochemie.

H. Zipp. Ein neuer Hochspannungsanzeiger. (Chem. Ztg. 23, 387. 8./4. 1909.)

Die Berührung vermeintlich spannungsloser Drähte hat schon viel Unglück herbeigeführt. Verf. beschreibt einen Apparat, der Hochspannung anzeigt und vor ähnlichen Apparaten den Vorzug der Einfachheit hat. Nähere Angaben ersehe man aus dem Original. *ö.* [R. 1487.]

E. Brinner und E. L. Durand. Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen bei tiefen Temperaturen. (J. Chim. phys. 7, 1—30. 25./1. 1909. Genf.)

Verff. haben einige chemische Reaktionen studiert,

die sie durch elektrische Entladungen im kalten System bewirkten, in dem sie das Reaktionsgefäß in flüssiger Luft oder Kohlensäure-Äthergemisch tauchten. Bei der Einwirkung des Funkens auf Stickstoff-Sauerstoff entspricht die beste Ausbeute einem Druck von 100 mm Quecksilber und der Zusammensetzung $N_2 + O_2$. Im Gemisch Kohlenwasserstoff-Stickstoff ruft der Funke Bildung von Kohle, Wasserstoff, Cyanwasserstoff, Ammoniak und höheren Kohlenwasserstoffen hervor. Bei gesättigtem Kohlenwasserstoff überwiegt die Bildung von Ammoniak die des Cyanwasserstoffs; das Umgekehrte ist der Fall bei ungesättigtem Kohlenwasserstoff wie Acetylen. Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Sauerstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert sich Ozon, der Wiederzersetzung so entzogen, mit hoher Ausbeute. Beim Druckoptimum von 100 mm erhielten Verff. 55 g pro Kilowattstunde.

Herrmann. [R. 1260.]

A. Reyhler. Über das Dissoziationsgleichgewicht der binären Elektrolyte. (J. Chim. phys. 7, 58—67. 25./1. 1909.)

Verf. vervollkommen seine Theorie der „beweglichen Ionen“¹⁾, nach welcher die anormalen Gleichgewichtsverhältnisse der starken Elektrolyte durch Wechselwirkung der Ionen des Elektrolyten mit den Ionen des Wassers erklärt wird. Vier Iongleichungen veranschaulichen die Auffassung des Verf. Aus ihnen geht theoretisch hervor, daß die Gleichgewichtsgleichung sich tatsächlich sehr dem von V a n ' t H o f f aus den Versuchen abgeleiteten Ausdruck

$$K = \frac{x^{1.5}}{(1-x)\sqrt{v}}$$

nähern muß.

Herrmann. [R. 1261.]

Franz Fischer und Kurd Bendixsohn. Über die Ozonbildung an rotierenden Anoden. (Z. f. anorg. Chem. 61, 13—39. 4./1. 1909. Berlin.)

Verff. haben untersucht, ob sich bei der Ozondarstellung durch Elektrolyse verd. Schwefelsäure an kleinen Platinanoden die Innenkühlung dadurch ersetzen läßt, daß man die äußere Elektrodenoberfläche fortdauernd durch neuen, kühlen Elektrolyten bespült, indem man die Elektrode rotieren läßt, und ob nicht jede besondere Kühlvorrichtung überhaupt fortfallen kann, wenn man die Strichbreite der Elektrode immer weiter verringert. Zahlreiche Abbildungen erläutern die verwendete Apparatur. Bei Verwendung von Drahtelektroden mit 0,4 mm starken Drähten erhielten Verff. bei der Rotation höhere Ozonausbeuten als bei Stillstand. Die absolute Konzentration war jedoch gering, weil die Strichbreite, der Drahtumfang, relativ groß ist. Sehr dünne Platindrähte rissen bei der Rotation ab, bei Stillstand wurden sie infolge der Temperaturerhöhung abgefressen. Hohe Ozonkonzentrationen wurden an rotierenden Folienelektroden, besonders in Scheibenform erhalten. Die höchste Konzentration betrug dabei 21,4 Gew.-% Ozon. An diesen rotierenden Folienelektroden rührt die hohe Ozonkonzentration nicht von der Rotation, sondern von der Schmalheit (0,01 mm) der Striche her. An ruhenden, wurden sogar 23,4 Gew.-% Ozon beob-

¹⁾ J. Chim. phys. 2, 310 (1904).

achtet. Die Wirkung der Rotation scheint bei den Folienelektroden nur eine konservierende zu sein, indem sie die Ansammlung erwärmter Säure vor dem Platin und damit dessen Zerstörung hinauszieht. *Herrmann.* [R. 1254.]

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

R. Störren. Über die auf Adhäsion von Flüssigkeitshäutchen beruhende Erzaufbereitung. (Eng. Min. Journ. 86, 839—842. 31./10. 1908.)

Verf. bespricht den Elmoreprozeß und ähnliche Verfahren der Erzaufbereitung, welche auf der Adhäsion von Flüssigkeitshäutchen beruhen. In Schweden und Norwegen wurde der Elmoreprozeß hauptsächlich mit Kupferkies, kupferhaltigem Eisenkies und Zinkblende durchgeführt. Von großer Wichtigkeit für die Durchführung des Verfahrens ist die Größe der verwendeten Erzpartikel. Die Art der Verwendung von Öl und Säure, sowie der günstige Einfluß von warmem Wasser wird näher erörtert. *Ditz.* [R. 1291.]

Warlimont. Ein Verfahren zur Verhüttung Kupfer und Nickel führender Magnetkiese. (Metallurgie 6, 83—92, 127—134. 8./2., 22./2. 1909.)

Von den bisher vorgeschlagenen Methoden zur Verhüttung von Kupfer und Nickel führenden Magnetkiesen auf Kupfer und Nickel werden nur zwei bis heute in der Praxis angewendet, nämlich das Oxfordverfahren und Mondverfahren. Verf. schlägt ein Verfahren vor, welches auf einem Röst- und Laugereiprozeß beruht, wobei aber das Erz als Ausgangsprodukt benutzt wird. Bei der Röstung übt das Eisen einen günstigen Einfluß als Sauerstoffüberträger, so daß man dann das ganze Kupfer mit Wasser auslaugen, andererseits aber auch den Eisengehalt der Laugen so weit herabdrücken kann, daß er einer Weiterverarbeitung derselben nicht hinderlich im Wege steht. Der Prozeß besteht aus dem Rösten der Erze, Laugen des Röstgutes, Verschmelzen des letzteren auf Nickelrohstein, dessen Weiterverarbeitung auf Konzentrationsstein und Reinnickel und einer Zementation der Laugen auf Kupfer. Nach Beschreibung seiner Versuche und der einzelnen Stadien des Verfahrens versucht der Verf., durch eine Kostenaufstellung die Rentabilität des Verfahrens nachzuweisen, welcher eine Hüttenanlage in Norwegen zugrunde gelegt ist. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse von Versuchen über die Bestimmung der Bildungstemperatur der Sulfate von Fe, Cu und Ni bei oxydierender Röstung ihrer Sulfide, und die Bestimmung der zur Zersetzung ihrer Sulfate notwendigen Temperaturen mitgeteilt. Zur Durchführung einer guten, sulfatisierenden Röstung Cu und Ni führenden Magnetkieses sind folgende Bedingungen zu erfüllen: 1. Einhaltung einer zwischen 450 und 480° liegenden Temperatur; 2. Steigerung derselben während der letzten Röstperiode auf ca. 550°; 3. geregelte Luftzufuhr, um Selbstüberhitzung des Materials zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen gelingt es, nahezu den ganzen Kupfer-

gehalt in Sulfat überzuführen, das Eisen als Oxyd das Nickel größtenteils als Sulfid zurückzubehalten.

Ditz. [R. 1296.]

R. P. Jarvis und E. F. Kern. Die Wirkung gewisser „Zusatzmittel“ (addition-agents) auf die Dichte und die Kohäsion von elektrolytisch gefälltem Kupfer, Blei und Silber. (Columbia School of Mines Quarterly, Januar 1909.)

Verff. geben eine Übersicht über die verschiedenen Stoffe, durch deren Zusatz die Dichte und Kohäsion bei der elektrolytischen Fällung von Kupfer, Blei und Silber erhöht werden. Es sind dies: für einen Kupfersulfatelektrolyten: Benzoesäure; 10 g Leim für 1 l Elektrolyt; Eichenholztee und Hydroxylamin. Für Bleifluorsilicat: Gelatine, Leim, Pyrogallol, Resorcin, Saligenin, Orthoamidophenol oder Hydrochinon. Für Bleinitrat: Pyrogallol oder Hydrochinon. Für Silbercyanalkalium: Schwefelkohlenstoff. Für Silbermethylsulfat: Schwefelkohlenstoff, Gelatine oder Gummi arabicum. Für Silbernitrat: 1 $\frac{1}{2}$ T. Leim oder Gelatine zu 5000 oder 10 000 T. des Elektrolyten. Verff. sind mit der Untersuchung der Wirkung von einigen dieser „Zusatzmittel“ beschäftigt, und zwar von Gelatine, Resorcin, Pyrogallol und Tannin in Kupfersulfat, Kupferchlorür, Kupferfluorsilicat, Bleinitrat, Bleifluorsilicat, Silbernitrat, Bleifluorsilicat, worüber ausführlich, unter Beifügung zahlreicher Tabellen und Photographien, berichtet wird. Die Arbeiten haben zu nachstehenden allgemeinen Schlußfolgerungen geführt. Die geeignetsten „Zusatzmittel“ für Kupfer-, Blei- und Silberelektrolyte sind Verbindungen der Phenolreihe, deren Wirksamkeit mit der Anzahl der Hydroxylgruppen steigt. Eine spezifische Eigenschaft oder eine charakteristische chemische Zusammensetzung, welche bei der Auswahl des „Zusatzmittels“ maßgebend sein könnte, ist nicht bekannt und kann nur empirisch festgestellt werden. *D.* [R. 1421.]

W. Heym. Verfahren zur direkten Erzeugung von Kupfer für Rohr, Bleche und Drähte. (Elektrochem. Z. 15, 269—272. März 1909. München.)

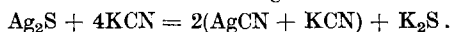
Nach dem von Cowper-Coles entdeckten und vor der Institution of Mechanical Engineers vortragenen Verfahren werden Kupferrohre und -bleche elektrolytisch unter Verwendung rotierender Kathoden hergestellt. Das erhaltene Kupfer ist 99,9% rein, weich, mit einem Elastizitätsvermögen, das 50% und mehr beträgt und mit der Steigerung der Drehungsgeschwindigkeit der Kathode wächst. Die Schwierigkeit, die auch den Zentrifugalprozeß behinderte und darin bestand, daß die Lager mit säurehaltiger Kupfersulfatlösung in Berührung kamen, wurde durch Verwendung von Gefäßen mit ringförmigem Querschnitt, wodurch alle Arbeitsteile außerhalb der Flüssigkeit kommen, behoben. Die zylindrische Eisenkathode kann 2 m im Durchmesser besitzen, was die Herstellung von Blechen von 7 m Länge und 1,5—2 m Breite ermöglicht. Die Anoden bestehen aus Rohkupfer. Die Stromstärke beträgt 2000 Amp./qm oder mehr, die Klemmenspannung nur 0,8 Volt bei 2000 Amp./qm Kathodenoberfläche. Der Elektrolyt enthält 12,5% Kupfersulfat und 13% freie Schwefelsäure, ist 40° warm und stets in Bewegung. Verf. schildert die Arbeitsweise bei der Herstellung von Rohren, Blechen und Draht. Die Festigkeit der Rohre erreicht 170, die der Bleche 280—300 kg/qmm. Die

Vorteile des Verfahrens gegenüber dem Schmelzprozeß sind so vielseitig, daß das Kupfer in Zukunft wohl ausschließlich elektrolytisch hergestellt werden wird. Beim Preis des Blattkupfers von 65 Pfd. Sterl. pro Tonne stellt sich die fertige Tonne Bleche oder Draht bei Verwendung des Zentrifugalprozesses auf 1400 M, während beim gewöhnlichen Verfahren der Reinigung, des Gießens und Walzens 1 t Blech auf 1450 M, 1 t Draht auf 1540 M zu stehen kommt.

M. Sack. [R. 1338.]

C. Göpner. Über die Cyanlaugerei von Silbererzen. (Metallurgie 6, 134—136, 137—145. 22./2., 8./3. 1909.)

In Amerika scheinen die ersten Versuche der Cyanlaugerei von Silbererzen von Chass. Butters im Jahre 1902 gemacht worden zu sein. Mit Benutzung seiner Erfahrungen bei der Cyanlaugerei der Golderze ging er von der Sandlaugerei der Tailings aus, welche aber bei den Silbererzen Wochen in Anspruch nahm. Die Cyanverluste waren dabei sehr groß, die Ausbeute unbefriedigend. Im Jahre 1906 wurden dann im Guanajuatodistrikte in Mexiko einige Cyanlaugereien errichtet. Im Jahre 1908 berichtete E m p s o n über mit reinen Silbersulfiden aus den verschiedensten Distrikten Mexikos durchgeführte Versuche, bei welchen es ihm gelang, in 36—48 Stunden 93—97% des Edelmetallgehalts der Erze herauszuziehen. Bei der Einwirkung von KCN auf Schwefelsilber erfolgt die Reaktion:



Durch die Einwirkung der zum Rühren der Trübe benutzten Luft entstehen aus dem K_2S Polysulfide; diese würden auf das überschüssige KCN zersetzend einwirken und KCNS bilden. Dem sucht man durch einen Zusatz von Bleiacetat vorzubeugen. Ein Überschuß von Bleiacetat muß vermieden werden, da sonst neben Bleisulfid Bleicyanid entstehen würde, und dieses durch die Luftrührung in HCN und PbO zerlegt werden könnte. Zur Fällung des Ag aus den Lösungen werden, wie bei der Goldfällung, Zinkdrehspäne verwendet. Verf. bespricht ferner den wirtschaftlichen Nutzen der Cyanlaugerei der Silbererze, die Erzerkleinerung und die Art der Durchführung der Cyanlaugerei auf dem Guerrerowerke und in anderen Betrieben.

Ditz. [R. 1297.]

Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigen Lösungen. (Nr. 208 859. Kl. 40a. Vom 19./3. 1907 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die goldhaltigen Lösungen entweder für sich allein durch gewöhnliche Zeolithe oder durch Zeolithe, welche goldfällende Basen, wie Zinnoxidul, Eisenoxydul usw. enthalten, filtriert, oder indem man den goldhaltigen Lösungen die goldfällenden Basen in Salzform zusetzt und sie darauf durch die Zeolithe filtriert. —

Das Gold soll sich selbst aus sehr verd. Lösungen, wie beispielsweise aus dem Meerwasser, auf den Zeolithen abscheiden. Aus einer Goldlösung, die, wie das Meerwasser auf eine Tonne Wasser 0,066 g Gold enthielt, wurde schon nach der Filtration von 1—2 l Flüssigkeit in der obersten Schicht des zinnoxidulhaltigen Zeolithes die Farbe des Goldpurpurs sichtbar. Die ablaufende Flüssigkeit

enthielt auch nach dem Eindampfen keine nachweisbare Menge Gold mehr. Die Erfinder sind der Ansicht, daß nach dem Verfahren die Rentabilität der Gewinnung des Goldes aus Meerwasser gesichert ist, sie wollen, um das kostspielige Pumpen zu vermeiden, Filter im Meere an Stellen aufhängen und verankern, in denen das Meerwasser durch Brandung oder Strömung sich in steter Bewegung befindet, gegebenenfalls auch die Filter an fahrenden Schiffen anbringen.

W. [R. 1518.]

M. U. Schoop. Autogenes Schweißen von Aluminium. (Electrochemical and Metallurgical Industry 7, 151—153; April 1909.)

Aluminium überzieht sich unter der Gebläseflamme mit einer dünnen Oxydhaut, die ein Zusammenfließen der geschmolzenen Teile verhindert. Die Aufgabe besteht daher darin, diese Oxydhaut zu entfernen, was nur auf chemischem Wege zu erreichen ist. Verf. hat gefunden, daß nur die Verwendung von Alkalichloriden zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Hierbei scheint nicht nur eine chemische Desoxydation der metallischen Oberfläche einzutreten, sondern auch ein physikalischer Vorgang, der der Lösung von Zucker in Wasser ähnlich ist. Es bilden sich Halogenverbindungen, die verdampfen und dabei die Oxydhaut mit sich nehmen. Das Löten von Aluminium ist zwar einfacher, aber die Lötstelle wird allmählich, namentlich in Gegenwart von Wasser, angegriffen. Im Gegensatz hierzu ist die Beständigkeit der Schweißnaht durch verschiedenartige Prüfungen nachgewiesen worden. Das Metall in der Schweißnaht unterschied sich nach drei Jahren von dem übrigen Metall nur dadurch, daß die Struktur des ersteren gröber und mehr kristallinisch war, was sich dadurch erklärt, daß das Blech aus gewalztem, die Naht aber aus gegossenem Metall bestand. Die elektrische Leitfähigkeit erleidet keine bemerkenswerten Verringerung. Ebenso haben Zerreiß- und Drehversuche keinen Unterschied dargetan. Als Ersatz für Kupferdraht bei elektrischen Leitungen empfiehlt sich Aluminium nicht nur durch seine größere Billigkeit an sich, sondern auch durch die Ersparnisse an Gewicht und Fracht. D. [R. 1422.]

Henry M. Howe. Das Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff. (Metallurgie 6, 65 bis 83, 105—127. 8./2., 22./2. 1909.)

Es werden zunächst die Gründe angegeben, welche Roozeboom dazu führten, das Diagramm der Schmelzpunktskurven und das allgemeine Gleichgewicht der Eisen-Kohlenstofflegierungen, Stahl und Roheisen, aufzustellen; es folgen dann die Gründe, welche den Ersatz jenes Diagramms durch das augenblickliche oder doppelte herbeiführten. Der zweite Teil der Arbeit umfaßt die Topographie des Graphit-Eisen-Diagramms. In diesem Teil der Arbeit werden die auf die Angaben von Charpy und Grenet und von Mannesmann gegründeten Löslichkeitslinien verworfen, weil diese Angaben nicht zur Aufstellung jener Linien dienen können und durchaus untauglich zur Festlegung irgend welcher Löslichkeitslinien sind. In einem Anhang ist das Diagramm nach Sauveur wiedergegeben, in welchem die quantitative Beziehung zwischen den einzelnen Arten des Cementits und dem Gesamtkohlenstoffgehalte veranschaulicht ist,

Bezüglich der Details der umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden.

Ditz. [R. 1295.]

A. Beneke. Die Bestandteile des Stahles. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 57, 43—45. 23./1. 1909.)

Die den Stahl zusammensetzenden Bestandteile zerfallen in vier Gruppen, nämlich: Einfache elementare Substanzen (Graphit und Ferrit), bestimmte chemische Verbindungen (Cementit), ferner feste Lösungen, die man auch als Kristallgemenge oder amorphe Gemengkörper bezeichnet, und endlich Aggregate. Die einzelnen Gruppen werden näher besprochen. Ditz. [R. 1300.]

Ed. Maurer. Untersuchungen über das Härten und Anlassen von Eisen und Stahl. (Metallurgie 6, 33—52. 22./1. 1909.)

Die Untersuchungen des Verf. führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die durch Abschrecken in den physikalischen Eigenschaften reinen Eisens hervorgerufenen Veränderungen sind auf deformiertes α -Eisen zurückzuführen. 2. Der homogene Austenit kann durch Abschrecken unter denselben Bedingungen wie das Gemisch Austenit-Martensit erhalten werden, vorausgesetzt, daß man eine genügende Menge Mangan hinzufügt. Die Umwandlungstemperatur hängt vom Mangangehalte ab. 3. In den Stählen geringen Mangangehaltes wandelt sich der Austenit beim Anlassen zwischen 150 und 250° in Troosit um. Dieses Temperaturintervall wird auch durch die physikalischen Eigenschaften eingehalten. Auch die metallographische Untersuchung stimmt hiermit überein. In dem Gemisch Austenit-Martensit beginnt der Martensit sich zuerst umzuwandeln, doch geht die Umwandlung langsamer vor sich. Im Gegensatz zu den beim Anlassen zu beobachtenden Erscheinungen wandelt sich der Austenit bei der Abkühlung in Martensit um. 4. Das Kalt härten wirkt wie das positive Abschrecken, wenngleich in viel geringerem Grade. Im Prinzip besteht kein Unterschied zwischen den Kurven angelassenen Eisens und kaltgehärteten Stahls. 5. Die durch Abschrecken hervorgerufenen Einflüsse müssen von mindestens zwei Ursachen abhängig sein, von denen die eine, die Härtungskohle, die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, die andere die Veränderung des Magnetismus, der Härte und der Dichte hervorruft. Diesen Ergebnissen werden noch Schlußfolgerungen von Osmond beigefügt, welche teils unabhängig von jeder Annahme, teils hypothetischer Natur sind. Ditz. [R. 1294.]

Die Herstellung von Eisenröhren und Eisenblechen durch Elektrolyse. (Elektrochem. Z. 15, 254—256, 277—278. Februar-März 1909.)

Vor einer Versammlung des Iron and Steel Institute berichtete Sherard Cowper-Coles über sein neues Verfahren, welches gestattet, Röhren, Gefäße, Bleche und Draht aus Roheisen oder aus Eisenschrott und unter Umständen sogar aus Eisenerzen direkt elektrolytisch herzustellen. Der Elektrolyt besteht aus 20%iger Schwefelsäure, die mit gelöstem Eisen gesättigt ist und etwas Schwefelkohlenstoff und ungelöstes Eisenoxyd suspendiert enthält und in Bewegung gehalten wird. Die Temperatur beträgt 70°, die Stromdichte 0,11 Amp./qcm Kathodenoberfläche; die Anoden sind für gewöhnlich unlöslich. Enthält das Ausgangsmaterial nur

ungebundenen Kohlenstoff, so resultiert kohlenstofffreies Eisen; aus Eisen mit gebundenem Kohlenstoff erhält man kohlenstoffhaltiges Eisen. Ein fertiges Produkt enthielt 0,06% C, 0,11% Si, 0,016% S, 0,041% P, 0,004% As und Spuren Mn. Nach dem Verfahren lassen sich auch Legierungen mit Nickel gewinnen. Das Elektrolyteisen reißt Wasserstoff mit; bei geringem Wasserstoffgehalt des Elektrolyten erhält man weiches Eisen von silbergrauem Bruch; bei hohem Gehalt ein sehr hartes, ziemlich passives und brüchiges Eisen von silberweißer Farbe. Durch Änderung der Badspannung läßt sich der Wasserstoffgehalt beliebig variieren; durch Ausglühen kann der Wasserstoff auch nachträglich ausgetrieben werden. Die Rentabilitätsberechnung zeigt, daß bei einer Jahresproduktion von 5000 t eine Tonne Eisen auf 107 M zu stehen kommt, wobei die Qualität derjenigen feiner Stahlsorten mindestens gleichkommt. Mit 0,85 Pf pro Kilowattstunde belaufen sich die Stromkosten auf 20 M pro Tonne. Das Verfahren ist somit billig, erfordert wenig Arbeitskräfte, ist reinlich und hygienisch, von Kohlenlagern unabhängig, läßt sich an kleine Betriebe angliedern und hinterläßt keine Rückstände. M. Sack. [R. 1337.]

Fr. Hensler und F. Richarz. Studien über magnetisierbare Manganlegierungen. X. Mitteilung: Über Mangan-Aluminium-Kupfer. (Z. anorg. Chem. 61, 265—279. 15./2. 1909. Marburg-Dillenburg.)

Schmiedbare Aluminiumbronzen mit 20% und weniger Mangan und 6% und mehr Aluminium sind in geschmiedetem Zustand bei Rotglut in kaltem Wasser oder Quecksilber abgeschreckt zunächst vollkommen unmagnetisch. Wenn man sie dann aber in siedendem Toluol oder schneller und bequemer in siedendem Xylol einige Stunden altert, dann wird schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht, und zwar hat das so behandelte Material keine oder höchstens eine verschwindend kleine Hysteresis. Läßt man aber dasselbe Schmiedestück rotglühend langsam erkalten, so hat es unmittelbar nach dem Erkalten polare Eigenschaften und wird bei nachfolgendem Altern auch in annähernd gleichem Maße magnetisierbar wie im erstgenannten Fall, aber es besitzt eine umso stärkere Hysteresis, je langsamer es die Umwandlungstemperatur bei der Erkal tung durchlaufen hatte. Diese drei charakteristischen Zustände sind beliebig oft ineinander umwandelbar. Die Richarz'sche Erklärung dieses Verhaltens ist in Kürze nicht wiederzugeben.

Die Suszeptibilität der Manganaluminiumbronzen wird nicht nur durch die thermische Vorgeschichte der Legierung beeinflusst, sondern in höherem Maße noch durch ihre chemische Zusammensetzung. Das Maximum der Magnetisierbarkeit besitzt die Aluminiumlegierung mit dem Atomverhältnis Al, Mn, Cu_2 . Tabellen und Diagramme erläutern die Ausführungen der Verf. Es sind Untersuchungen im Gange über die Vorteile, welche an elektrische Meßinstrumenten durch die Anbringung von hysteresefreien Heusler-Asterothschen Bronzen erwachsen.

Herrmann. [R. 1255.]

II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

Verfahren zur Herstellung eines Schellackersatzes. (Nr. 209 217. Kl. 22h. Vom 20./5. 1906 ab. Dr. Johann Joseph Bischoff in Berlin. Zusatz zum Patente 206 447 vom 8./5. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Ausführungsform des durch das Hauptpatent 206 447 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines Schellackersatzes, dadurch gekennzeichnet, daß hier an Stelle von Olein andere Fettssäuren, sowie tierische und pflanzliche Fette, Öl- und Wachsarten oder Mineralöle zur Anwendung gelangen. —

Die im Anspruch genannten Körper liefern bei der Anwendung als Zusatzmittel zu alkoholischen Kopalharzlösungen, ebenso wie der Zusatz von Olein nach dem Hauptpatent einen Ersatz für indischen Schellack. *Kn.* [R. 1655.]

P. Förster. Eine Farbenreaktion des Kolophoniums und Nachweis des Kolophoniumgehaltes bei Fälschungen. (Anal. Chim. Analytique 14, 1909, Nr. 1, S. 14.)

Verf. bediente sich zum Nachweis von Harzöl der Halphen'schen Reaktion, wobei einmal eine Lösung von 1 T. Phenol in 2 T. Tetrachlorkohlenstoff und zum anderen eine Lösung von 1 T. Brom in 4 T. Tetrachlorkohlenstoff zur Verwendung kommt. Harzöl gibt dabei eine schöne violette Färbung. — Verf. sucht nun die Reaktion auch auf Kolophonium selbst anzuwenden. Kolophonium gibt nicht eine violette Färbung, wie das Harzöl, sondern eine rein blaue. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Es gelang auf diese Weise, Zusätze von Harz in Seifen, in Schellack und in Jalappenharz nachzuweisen. Bezüglich der dabei anzuwendenden Arbeitsverfahren sei auf den Originalaufsatz selbst verwiesen. *Graefe.* [R. 1494.]

Theo Gruber. Beitrag zur Prüfung des Lackes resp. der Vernierung von Blechdosen für die Konservierungs-Industrie. (Z. öff. Chem. 15, 107—110. 30./3. 1909 [26./9. 1908]. Braunschweig.)

Ein zum Überziehen der Innenfläche von Konservendbüchsen bestimmter Lack darf keine färbenden und geschmackabgebenden Stoffe enthalten; auch muß er nach dem Trocknen auf Weißblech diesem beim Sterilisieren anhaften bleiben. Es werden die Verfahren zur Ermittlung der Trockenmasse und zur Prüfung auf Farbstoffe, die von 1%iger Citronensäurelösung aufgenommen werden, beschrieben. *C. Mai.* [R. 1471.]

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

Verfahren, pflanzlichen Ölen die Eigenschaften tierischer Öle zu verleihen. (Nr. 209 128. Kl. 23a. Vom 17./7. 1906 ab. Auguste van der Kerckhove in Forest b. Brüssel.)

Patentanspruch: Verfahren, pflanzlichen Ölen die Eigenschaften tierischer Öle zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) das zu behandelnde pflanzliche Öl mit Salzwasser emulgiert und die entstandene Emulsion einige Zeit zum Sieden erhitzt,
- b) durch darauffolgende Behandlung der Emulsion mit Natriumzinksulfat unter Beigabe von Zinnchlorür die Gummi- und Eiweißstoffe fällt,
- c) nach vorangegangenem Absetzen und vorbereitender Abtrennung des Öls das letztere mit Chlorsauerstoffverbindungen behandelt,
- d) darauf mittels Formaldehyd die etwa noch vorhandenen Enzyme, Bakterien u. dgl. beseitigt und schließlich das Öl klärt und filtriert. —

Bei den bisherigen Versuchen, pflanzliche Öle zu Schmierzwecken geeignet zu machen, trat keine genügende Einwirkung ein, weil das Öl in seiner chemischen Konstitution nicht wesentlich geändert wurde. Dies ist beim vorliegenden Verfahren der Fall, wie die Erniedrigung der Jodzahl und die Erhöhung der Verseifungszahl durch die Behandlung beweist. *Kn.* [R. 1594.]

H. Wagner und J. Clement. Über Baumwollsamensalz. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 266 bis 268. 1./3. [28./1.] 1909. Duisburg-Ruhrort.)

Die Untersuchung von zwei Proben des bei der Reinigung des Baumwollsamensöles sich ausscheidenden Salzes ergab: Wasser 34,35—42,67, Asche 8,34—10,52, unverseiftes Öl 10,55—23,7, verseiftes Öl 33,18—34,56, unverseifbarer Anteil 1,91—2,3%. Letzterer besteht aus zwei verschiedenen Phytosterinen, die durch gebrochene Krystallisation getrennt werden können. Das Rohphytosterin war durch eine stark lichtbrechende ölige Masse verunreinigt, die 0,556—0,584% Schwefel enthielt.

C. Mai. [R. 1446.]

Verfahren zur Aufarbeitung des Säurewassers, das von der Zerlegung der bei der Fettspaltung mit Metallen oder Metalloxyden entstehenden Seifen mittels Säuren herrührt. (Nr. 208 806. Kl. 23d. Vom 16./1. 1908 ab. Josef Kellner in Außig a. E. [Böhmen].)

Patentanspruch: Verfahren zur Aufarbeitung des Säurewassers, das von der Zerlegung der bei der Fettspaltung mit Metallen oder Metalloxyden entstehenden Seifen mittels Säuren herrührt, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Säurewasser durch Erhitzen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten zunächst die Metalle ausfällt und das Filtrat nach etwaiger Neutralisation durch Eindampfen von den darin gelösten Salzen befreit, zum Zweck, sowohl die Metalle als auch das Glycerin zurückzugewinnen.

Das Verfahren ermöglicht die Wiedergewinnung der großen Mengen Glycerin, die bisher mit dem als lästiges Abwasser betrachteten Säurewasser verloren gingen. Die Metalle werden in solcher Form zurückgewonnen, daß sie wieder als Spaltmittel verwendet werden können. *Kn.* [R. 1516.]

II. 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

Aus dem Aprilbericht der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig. 1909.

Basilicumöl, aus „basilic nain“ in Süd-

¹⁾ Diese Z. 22, 411 (1909).

frankreich destilliert, unterschied sich von den üblichen Basilicumölen des Handels zwar nicht in seinen Konstanten, aber durch den eigenartigen minzigen Geruch und in der Zusammensetzung erheblich. Es enthielt 14% Eugenol, anscheinend auch Linalool.

Fichtennadelöle. Im Edeltannenzapfenöl wurde die Gegenwart von Borneol festgestellt. Die Firma legt Verwahrung ein gegen die falsche Bezeichnung des Tannenzapfenöls (Templinöls) als „Oleum Pini silvestris“. Unter letzterer Bezeichnung versteht man vielmehr richtigerweise stets das wegen seines unangenehmen Geruchs nicht in Aufnahme gekommene, nur probeweise destillierte und keinen Handelsartikel bildende Kiefernadelöl. Diese Verwechslung hat zur Aufnahme des Kiefernadelöls an Stelle des Tannenzapfenöls in die russische Pharmakopöe und in das Ergänzungsbuch zum D. A. B. IV geführt. Schimmel & Co. weisen demgegenüber darauf hin, daß ein Öl, wie dort gefordert, sich überhaupt nicht beschaffen läßt, und daß die unter dem Namen Ol. Pini silv. gekauften Öle sämtlich Tannenzapfenöle sind.

Geraniumöl. Das früher im Vorlauf des amerikanischen Pfefferminzöls aufgefundene Dimethylsulfid (CH_3)₂S wurde im Vorlauf des Réunion- und des afrikanischen (Algier-)Geraniumöls nachgewiesen.

Gurjunbalsamöl, aus Cochin wood oil destilliert, zeigte völlige Übereinstimmung mit gewöhnlichem Gurjunöl.

Ein Öl von *Helichrysum angustifolium* Sweet ungarischer Herkunft verhielt sich einem früher untersuchten Öl ähnlich.

Öl von *Illicium religiosum*. Das aus den giftigen Früchten des sog. falschen Sternanisbaumes destillierte, zur Verfälschung des echten chinesischen oder tongkinesischen Öls verwendete Öl enthielt so gut wie gar kein Anethol, als Hauptbestandteil dagegen Safrol; der Erstarrungspunkt lag demgemäß bei -18° . Im Vorlauf war Cineol anwesend, in den ersten Fraktionen anscheinend Linalool.

Krauseminzöle ungarischer Herkunft unterschieden sich von deutschen und amerikanischen Ölen durch ihren bedeutend höheren Gehalt an Carvon (bis zu 72% gegen rund 56%). Durch Isolierung des Carvons wurde festgestellt, daß es sich in allen Fällen um reines l-Carvon handelte, also ohne einen Zusatz von rechtsdrehendem Kümmelölcarvon.

Liebstockwurzelöl. Es werden die Konstanten der aus verschiedenen weit entwickelten frischen Wurzeln selbst destillierten Öle mitgeteilt; der Unterschied war nur gering, nur war die Ausbeute aus zweijähriger Wurzel 0,55% gegenüber 0,22% aus einjähriger Wurzel.

Linaloeöl. Aus dem alkoholhaltigen Vorlauf des verseiften Öls wurde durch Wasserzusatz ein spezifisch sehr leichtes Öl abgeschieden, dessen Eigenschaften auf das Vorliegen von olefinischen Kohlenwasserstoffen hinwiesen. Die Reinigung durch Fraktionieren über Na bei gew. Dr. führte zur Isolierung von zwei Petrolkohlenwasserstoffen, Oktylen und Nonylen; D_{20}^{25} 0,7396 und 0,7477, n_D^{20} $\pm 0^\circ$, n_D^{20} 1,412 55 und 1,418 08, K_p 122—125° und 139—142°. Die Menge beider Körper war etwa

1—2%; vielleicht stammen sie aus nicht genügend gereinigten Petroleumkanistern, in denen das Öl verschickt wurde. Ferner wurde in den erstsiedenden Anteilen des Öls neben einem eigentlichen Terpen auch ein olefinisches Terpen gefunden, das an der Luft verharzte und mit Myrcen identisch sein dürfte. Durch Hydratation ging es in einen Alkohol über, dessen Phenylurethan jedoch nicht kristallinisch erhalten werden konnte; das Gleiche war der Fall beim Tetrabromid des dihydrierten Terpens. Im Cayenne-Linaloeöl wurde, im Gegensatz zu früheren Beobachtungen von Theulier, die Anwesenheit von d-Terpineol und Geraniol nachgewiesen, deren Menge nicht über 5% und 1% betrug.

Lorbeerblätteröl. Außer den deutschen und französischen Ölen sind Destillate von den Mittelmeerinseln, aus Kleinasien und Palästina auf dem Markt erschienen, deren Konstanten in Tabellenform wiedergegeben sind.

Matikoöl aus den Blättern von Piper Mandoni D. C., Myrtenöle aus neuen Produktionsgebieten (Korsika, Syrien, Kleinasien), Salbeiole aus Korfu, canadisches Schlangenzwurzöl aus Wurzeln mit und ohne Fasern selbstdestilliert, Öl von *Tagetes patula*, aus Blüten und aus Blättern mit Stengeln selbstdestilliert, wurden gleichfalls durch ihre Konstanten charakterisiert.

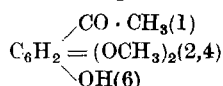
Tetrantheraöle von Java, aus verschiedenen Teilen der Pflanze gewonnen, verhielten sich wie folgt:

Das Öl der Rinde roch nach Java-Citronellöl und enthielt 76,5% Citronellal; das Blätteröl roch stark nach Cineol, das zu 35% anwesend war; außerdem enthielt es 6% Citral und vielleicht auch Citronellal; das Öl der Früchte enthielt vornehmlich Citral (etwa 75%) neben 5—10% anderer Aldehyde.

Unter den Neuheiten beschreibt der Bericht das Öl von *Barosma pulchellum*, aus den Blättern dieser Spezies in einer Ausbeute von 3% erhalten, das hauptsächlich citronellartig, nebenbei aber unangenehm narkotisch roch. Letzterer Geruch kam einer in sehr geringen Mengen im Öl anwesenden Base zu; außerdem wurden als Bestandteile nachgewiesen: Citronellal (Hauptbestandteil), Methylheptanon, d-Menthon, Isopulegol (wahrscheinlich), d-Citronellol, Citronellsäure und Spuren eines Phenols, das eine Benzoylverbindung vom F. 109—110° gab. Von sonstigen neuen Destillaten werden beschrieben zwei mexikanische Öle, von *Satureja macrostema* und aus der mexikanischen Sumpfpypresse (*Taxodium mexicanum* Carr.), ferner aus Ägypten das Öl von *Artemisia herba alba* var. *densiflora*, „Chieh-öl“. Der Bericht bringt dann in gewohnter Weise ausführliche Referate über fremde Arbeiten auf dem Gebiet der ätherischen Öle, ihrer Gewinnung, Zusammensetzung usw. Von diesen sei auf die nachstehenden hingewiesen: einen Vortrag von Preuß über Anbauversuche von *Andropogon nardus*, *Andropogon citratus*, Lemongras, Cananga, Patchouli auf den deutschen Südseeinseln; ein von Sch. & Co. untersuchtes Lemongrasöl von Neuguinea zeigte hohen Aldehydgehalt, auch die bei einigen Ölen schon oft beobachtete Schwerlöslichkeit; —

mehrere Veröffentlichungen von de Jong und des Buitenzorger Departements van Landbouw über verschiedene javanische Öle, die größtenteils durch eigene Untersuchungen der Firma ergänzt wurden (Andropogonöle, Öl von *Artemisia javanulaefolia*, Kalmusöl, Canangaöl, Citronellgras und dessen Ölgehalt, Eucalyptusöle). Gelegentlich der Besprechung der Versuche von de Jong, ein hochwertiges Canangaöl (Ylang-Ylangöl) zu gewinnen, kritisiert der Bericht das dort eingeschlagene Gewinnungsverfahren und schlägt statt des dort geübten Zerstampfens der Blüten und der Destillation der in Wasser liegenden Blüten die Destillation des unzerkleinerten Materials mit Dampf, d. h. in Siebböden trocken über kochendem Wasser gelagert, vor.

Schließlich bringt der Bericht eine Karte der bulgarischen Rosenöldistrikte, eine Tabelle über die Löslichkeit der gebräuchlichsten Riechstoffe in 96%igem und 70%igem Alkohol, Glycerin, Olivenöl und Paraffinöl bei 10°, sowie eine Arbeit von Richard Jonas über die Untersuchung des ätherischen Öls von *Blumea balsamifera*, deren wesentliches Ergebnis in dem Nachweis von Phloracetophenondimethyläther



als charakteristischer Bestandteil, weiter von Cineol, Limonen, 1-Borneol und 1-Campher, Sesquiterpenen und -alkoholen, sowie Palmitin- und Myristinsäure gipfelt. *Rochussen.* [R. 1474.]

Verfahren zur Darstellung von Bornyloxalat aus Pinen und wasserfreier Oxalsäure. (Nr. 208 487. Kl. 12o. Vom 27./8. 1907 ab. [Schering].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Bornyloxalat aus Pinen und wasserfreier Oxalsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei Gegenwart von wasserfreien anorganischen Chloriden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, ausführt. —

Beim Erhitzen von Pinen mit Oxalsäure erhält man nur mäßige Ausbeuten an Oxalaten der Borneole. Bei Benutzung der angegebenen Zusätze als Kontaksubstanzen erhöht sich die Ausbeute, und man erhält außerdem nur Bornyloxalat anstatt eines Gemisches von Bornyl- und Isobornyloxalat.

Kn. [R. 1348.]

Verfahren zur Darstellung von Isobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer organischen Säure in Gegenwart eines Silbersalzes. (Nr. 208 636. Kl. 12o. Vom 16./11. 1907 ab. Dr. Gustav Wendt in Steglitz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer organischen Säure in Gegenwart eines Silbersalzes, dadurch gekennzeichnet, daß als Silbersalz Fluorsilber, ev. unter Zusatz von schwefligsaurem Silber, verwendet wird. —

Während bei den bisherigen Verfahren zur Herstellung von Isobornylestern aus Pinenchlorhydrat, soweit sie nicht kompliziert und teuer waren, nur mangelhafte Ausbeuten erhalten wurden, verläuft das vorliegende Verfahren quantitativ. Das angewandte Silber wird als Chlorsilber quantitativ zurückgewonnen. Eine Anreicherung an freier

Flußsäure beim Fortschreiten des Prozesses wird zweckmäßig durch Einleitung eines Gases, wie Kohlensäure, zur Entfernung des Fluorwasserstoffes vermieden. Andere Silbersalze sind wegen eintretender sekundärer Reaktionen nicht anwendbar, und es ist auch kein vollständiger Ersatz des Fluorsilbers durch schwefligsaures Silber möglich.

Kn. [R. 1513.]

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Verfahren zur Verbesserung der Rußausbeute aus Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech und ähnlichen Stoffen. (Nr. 208 600. Kl. 22/. Vom 24./5. 1908 ab. Rütgerswerke, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Verbesserung der Rußausbeute aus Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech und ähnlichen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus diesen Stoffen den darin enthaltenen freien Kohlenstoff durch Extraktion der löslichen Bestandteile mit geeigneten Lösungsmitteln abscheidet und nach mechanischer Trennung vom Kohlenstoff die ausgezogenen löslichen Bestandteile entweder zusammen mit dem Lösungsmittel oder nach Abtreiben des Lösungsmittels in bekannter Weise auf Flammruß verarbeitet.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe wie Teer oder Pech mit Naphthalin behandelt werden, und die gewonnene Lösung nach Trennung von dem ungelösten Kohlenstoffe auf Flammruß verarbeitet wird. —

Bei der direkten Verbrennung des Teers oder Pechs zwecks Rußerzeugung erhält man verhältnismäßig geringe Ausbeuten an Ruß und eine große Menge koksartigen Rückstandes, dessen Bildung in erster Linie auf dem Gehalt des Teers und Pechs an elementarem Kohlenstoff beruht, der durch pyrolytische Zersetzung der Teerdämpfe an den heißen Wandungen der Retorten und Öfen entsteht und bei der Verrußung nicht zur Verbrennung kommt. Bei vorliegendem Verfahren wird dieser freie Kohlenstoff, der dem Ruß gleichwertig ist, für sich gewonnen und außerdem aus dem verbleibenden Material Ruß dargestellt, so daß die Gesamtausbeute erheblich höher ist.

Kn. [R. 1349.]

Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan. (Nr. 208 834. Kl. 12o. Vom 28./9. 1907 ab. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg. Zusatz zum Patente 171 900 vom 27./5. 1905¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 171 900 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tetrachloräthan nicht mit wässrigen Lösungen oder Suspensionen, sondern mit trockenem Kalkhydrat für sich oder in Mischung mit gebranntem Kalk erhitzt. —

Der Ausschluß des Wassers hat den Vorteil, daß man als Nebenprodukt festes Chlorcalcium er-

¹⁾ Diese Z. 20, 206 (1907).

hält, welches für viele Zwecke verwendbarer ist als die Lösung und leichter transportiert werden kann. Ferner können kleinere Apparate benutzt werden, und das abdestillierte Trichloräthylen ist fast wasserfrei. *Kn.* [R. 1515.]

F. D. Chattaway. Darstellung von Dichlorcarbamid.
(*J. chem. soc.* 95/96, 464 [1909].)

Dichlorcarbamid, NHCl.CO.NHCl , erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Carbamid. Um die Ausbeute möglichst quantitativ zu gestalten, ist es nötig, die entstehende Salzsäure zu entfernen; man erreicht dies sehr gut mittels Zinkoxyd. Man löst 6 g Carbamid in 50 ccm Wasser und fügt 10 g Zinkoxyd hinzu. Durch die auf -5° abgekühlte Lösung leitet man einen schnellen Strom Chlorgas. Man erhält eine klare Lösung, aus der sich bald Dichlorcarbamid krystallinisch abscheidet. Die Krystalle werden abgesaugt, zweimal mit 5 ccm Eiswasser und dann mehrere Male mit Chloroform gewaschen. Die Substanz ist dann fast rein. Ausbeute 77% der Theorie. *Kaschitz.* [R. 1407.]

Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalilösungen. (Nr. 209 417. Kl. 12o. Vom 3./3. 1904 ab. *Rudolph Koepf & Co* in Östreich [Rheingau].)

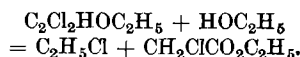
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalilösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Reaktion tretenden Stoffe in möglichst feiner Verteilung bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der verwendeten Lösung aufeinander einwirken läßt. —

Während bei Benutzung überschüssiger konz. Alkalilösungen nur minimale Ausbeuten erhalten wurden und bei Anwendung festen Alkalis ebenso wenig eine Verbesserung erhalten wurde wie durch Benutzung von konz. Kohlenoxyd unter Druck, erhält man bei vorliegendem Verfahren eine gute Ausbeute. Wesentlich ist die Temperatur und die Massenwirkung des Wassers, während man bisher die Massenwirkung des Alkalis für wesentlich gehalten hatte. Die Reaktion verläuft derart, daß zuerst das Kohlenoxyd von der Flüssigkeit aufgenommen, dann zu Ameisensäure hydratisiert und endlich diese vom Alkali neutralisiert wird. Der erste Vorgang verläuft um so schneller, je intensiver die Flüssigkeit mit dem Gase gemischt wird, die Schnelligkeit des zweiten wächst bei gleicher Konzentration mit der Temperatur, und der dritte Vorgang erfolgt augenblicklich. Von dem Verfahren nach Pat. 86 419, bei welchem Kohlenoxyd unter Druck angewendet wird, unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß bei genügend hoher Temperatur das Kohlenoxyd so rasch absorbiert wird, daß ein Kohlenoxyddruck überhaupt nicht auftritt, und der Druck lediglich vom Wasserdampf herrührt. *Kn.* [R. 1654.]

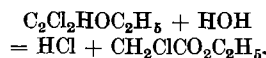
Verfahren zur Erzeugung von Monohalogenessigester aus Dihalogenvinyläther. (Nr. 209 268. Kl. 12o. Vom 4./11. 1906 ab. *Georges Imbert* und *Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.* in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Monohalogenessigester aus Dihalogenvinyläther, dadurch gekennzeichnet, daß man den letzteren mit der theoretisch erforderlichen Wassermenge behandelt. —

Das Verfahren beruht darauf, daß bei der bekannten Reaktion



der Alkohol durch Wasser ersetzt wird, so daß die Reaktion nach der Gleichung



verläuft. Durch diesen Ersatz wird das Verfahren bedeutend verbilligt. *Kn.* [R. 1659.]

Verfahren zur Darstellung von Oxyfettsäuren aus den Anlagerungsprodukten von unterchloriger Säure oder Chlor an Fettsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft. (Nr. 208 699. Kl. 12o. Vom 22./9. 1906. ab *Georges Imbert* *Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.* in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxyfettsäuren aus den Anlagerungsprodukten von unterchloriger Säure oder Chlor an Fettsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxychlorfettsäuren oder Polychlorfettsäuren in wässriger Lösung unter Druck mit der theoretischen Menge oder einem Überschuß an Alkalicarbonaten oder Bicarbonaten erhitzt. —

Während die Überführung von Oxychlorfettsäuren durch Kochen mit kaustischem Alkali zu langsam verläuft, um praktisch durchführbar zu sein, wird bei vorliegendem Verfahren ein glatter Verlauf erhalten. Die Anwendung von Druck ist allerdings bei gewissen Oxychlorfettsäuren bei der Behandlung mit Kali oder Baryt bekannt. Es war aber nicht vorauszusehen, daß der Druck auch schon bei Alkalicarbonaten zum Ziel führen würde, um so weniger, als bei hochmolekularen Fettsäuren das Halogen sehr fest gebunden ist.

Kn. [R. 1508.]

Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Kohlehydraten mit Salpetersäure. Vom 4./6. 1907 ab. (Nr. 208 999. Kl. 12o. *Dr. Alexander Naumann* und *Dr. Ludwig Moeser* in Gießen und *Dr. Ernst Lindenbaum* in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 183 022 vom 18./8. 1905¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 183 022 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Oxalsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Zucker andere Kohlehydrate mit Salpetersäure in Gegenwart von Vanadinverbindungen oxydiert. —

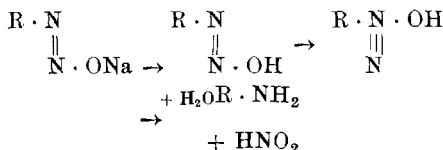
Das Vanadinpentoxyd beschleunigt ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatents die Reaktion, indem es als Sauerstoffüberträger wirkt. Gleichzeitig wird eine vorwiegende Bildung von Oxalsäure erzielt, während sonst viel Kohlendioxyd entsteht.

Kn. [R. 1591.]

E. Fischer. Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäure und ihre Verwendung für Synthesen. III. (Berl. Berichte 42, 1015. [20./3. 1909].)

Die Chloride der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren zeigen ähnliches Verhalten wie Benzoylchlorid; man

¹⁾ Diese Z. 21, 217 (1908).



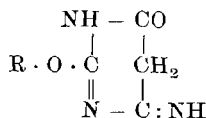
Auf Grund dieser Annahme sollte es möglich sein, unter bestimmten Bedingungen die Hälfte des angewandten Diazoniumchlorids in HNO_2 und p-Nitranilin zu spalten und letzteres sofort nach seiner Entstehung mit der anderen Hälfte des Diazoniumchlorids zur Diazoaminoverbindung zu vereinigen. Dabei ist aber nötig, die Zurückdrängung der Dissoziation durch HNO_2 zu verhindern. Dies kann geschehen durch Vernichtung der HNO_2 mittels Wasserstoffsperoxyd oder Permanganat. Es erfolgte jedoch keine quantitative Bildung der Diazoaminoverbindung. Zur weiteren Prüfung der Hypothese von der hydrolytischen Spaltung wurde die Einwirkung verschiedener Reagenzien (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Seife + Soda, $\text{Na} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COO}$, $\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COO}$) auf die Diazolösung geprüft. Aus den verschiedenen Resultaten ist hervorzuheben, daß Ammoniumacetat in der Weise auf Diazolösung einwirkt, daß in fast quantitativer Ausbeute unter Gasentwicklung reines p-Dinitrodiazoaminobenzol entsteht. Einige Versuche wurden auch auf die Diazosulfanilsäure und o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ausgedehnt; der Reaktionsverlauf war nicht vollkommen analog. *Kaschitz.* [R. 1279.]

M. O. Forster. Die Triazogruppe. IX. Überführung von Cinnamoylazolid in Cinnamencarbimid (Cinnamenylisocyanat). (*J. chem. soc.* 95/96, 433 [1909].) *Kaschitz.* [R. 1406.]

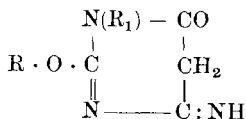
Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-2-alkyloxy-pyrimidinderivaten. (Nr. 208 639. Kl. 12p. Vom 25./4. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-2-alkyloxy-pyrimidinderivaten, darin bestehend, daß man 2-Alkyloxy-pyrimidine mit alkylierenden Mitteln behandelt. —

Die Ausgangsmaterialien von der Formel



werden nach Patent 155 732 erhalten. Die neuen Alkylderivate, denen die Formel



zukommt, bilden wertvolle Zwischenprodukte zur Darstellung der 1-Alkylxanthine, deren synthetische Gewinnung bisher nicht möglich war.

Kn. [R. 1431.]

Verfahren zur Trennung von p-Aminophenol und N-Methyl-p-aminophenol. (Nr. 208 434. Kl. 12q. Vom 29./8. 1907 ab. [Schering].)

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung von p-Aminophenol und N-Methyl-p-aminophenol durch Behandlung ihrer Salze mit aromatischen Aldehyden zweckmäßig in schwach saurer Lösung. —

Bei der Darstellung von N-Methyl-p-aminophenol (Metol) werden stets Produkte erhalten, die noch Salze des Ausgangsmaterials, des p-Aminophenols, als Verunreinigung enthalten, weil die Salze beider Körper keine sehr verschiedene Löslichkeit haben. Bei vorliegendem Verfahren erfolgt die Trennung durch die Reaktion des Aldehyds mit dem p-Aminophenol, wobei schwer lösliche Verbindungen entstehen.

Kn. [R. 1433.]

Verfahren zur Darstellung von Mercaptanen der Anthrachinonreihe. (Nr. 208 640. Kl. 12q. Vom 12./12. 1907 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Mercaptanen der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man die Rhodanide der Anthrachinonreihe mit Alkalien behandelt. —

Die sonst zur Überführung von Rhodaniden der aromatischen Reihe in Mercaptane üblichen Verfahren, nämlich Erhitzen mit Salzsäure oder Einwirkung von Alkalisulhydraten, versagen bei Rhodaniden der Anthrachinonreihe. Nach vorliegendem Verfahren erhält man dagegen die Mercaptane in glatter Weise. Sie sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Kn. [R. 1434.]

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten. (Nr. 209 033. Kl. 12p. Vom 3./9. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 192 201. vom 23./3. 1906¹⁾.)

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 192 201, Kl. 22b, und dessen Zusätze, Patent 203 752, Kl. 12p, und Patent 199 713, Kl. 22b, geschützten Verfahrens zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten alkalischen Kondensationsmittel Salze organischer Säuren anwendet.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man α -Aminoanthrachinone mit Essigsäureanhydrid und Salzen organischer Säuren behandelt. —

Während nach dem Verfahren des Hauptpatentes und der früheren Zusätze zur Überführung der Acetylverbindungen von α -Aminoanthrachinon und seinen Derivaten in Anthrapyridone alkalisch wirkende Kondensationsmittel angewendet werden mußten, ist dies nach vorliegender Erfindung nicht nötig, vielmehr können z. B. auch Salze organischer Säuren, wie Acetate u. dgl., benutzt werden. Dies hat den Vorteil, daß das Verfahren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid ausgeführt werden kann, so daß die Acetylierung und die Kondensation in einer Operation durchgeführt werden kann.

Kn. [R. 1601.]

Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern aus Pyridin und seinen Derivaten. (Nr. 208 638. Kl. 12p. Vom 5./9. 1907 ab. Dr. Hans Bucherer in Dresden-A.)

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern aus Pyridin und seinen Derivaten, darin bestehend, daß man Pyridin oder dessen Derivate bei höheren Temperaturen mit überschüssiger Bisulfatlösung behandelt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man statt einheit-

¹⁾ Frühere Zusatzpatente: 199 713, 203 752. Hauptpatent diese Z. 21, 653 (1908).

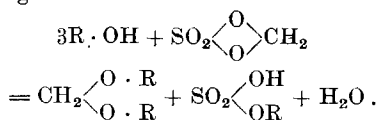
licher Verbindungen Gemische verschiedener Pyridinabkömmlinge oder Gemische von Pyridinabkömmlingen und anderen mit Bisulfit nicht reagierenden Verbindungen anwendet und diese durch Behandlung mit Bisulfitlösung zum Teil in Schwefligsäureester überführt, worauf man den nicht angegriffenen Teil durch Übertreiben mit Wasserdampf oder Ausäthern von der Schwefligsäureesterlösung abtrennt. —

Die Schiffischen Basen der allgemeinen Formel $R.N:CH.R^1$ bilden mit Natriumbisulfit Additionsprodukte, denen früher die Formel $RNHCH(SO_3Na)R^1$ zugeschrieben wurde, die aber neuerdings als schwefligsäureesterartige Körper angesehen werden. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, daß auch die cyclischen Basen, welche die Gruppierung $N:CH$ enthalten, in ähnlicher Weise mit Bisulfit reagieren, was bei dem häufig sehr verschiedenen Verhalten offener und geschlossener Ketten nicht vorausszusehen war. Die neuen Produkte sind gegen Alkali sehr empfindlich, während Pyridin selbst gegen Alkalien sehr beständig ist. Das Verfahren ist sehr allgemeiner Anwendung fähig; z. B. bildet auch das Morphin einen Schwefligsäureester. Einige Homologe des Pyridins stellen indessen Ausnahmen dar, wodurch in manchen Fällen eine Trennung der Homologen und Isomeren ermöglicht ist. Die Produkte sollen in der Farbenindustrie und als Heilmittel benutzt werden. *Kn.* [R. 1439.]

Verfahren zur Darstellung von sauren Schwefelsäureestern der Terpenreihe. (Nr. 208 790. Kl. 12o. Vom 29./3. 1908 ab. [Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von sauren Schwefelsäureestern der Terpenreihe durch Behandeln der Terpenalkohole mit Methylensulfat.

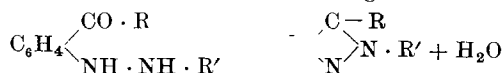
Während man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl ein Produkt erhält, das durch alkoholische Kalilauge in flüchtige Körper und ein Gemisch von bornylschwefelsaurem Kalium und fenchylschwefelsaurem Kalium gespalten wird, erhält man nach vorliegendem Verfahren saure Schwefelsäureester der Terpene in reinem Zustande und in guter Ausbeute. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Kn. [R. 1597.]

P. Carré. Über die Darstellung von Indazolderivaten mit Hilfe von Hydrazo-o-ketonen. (Bil. Soc. Chim. [4] 5/6, 283 [1909].)

Freundler hat gezeigt, daß Hydrazokörper, die eine Aldehydgruppe in Orthostellung haben, leicht in Indazolderivate übergehen. Verf. hat gefunden, daß man auch von Hydrazo-o-ketonen zu Indazolderivaten nach der Gleichung



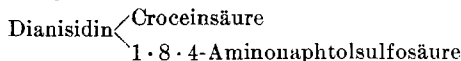
kommen kann. Es entsteht nämlich aus o-Azobenzophenon bei der Reduktion mit Ammoniumsulfhydrat nicht der Hydrazokörper, sondern sofort N-o-benzophenon-C-phenylindazol. *Kaselitz.*

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung von besonders für Halbwoll- bzw. Wollfärberei geeigneten substantiven blauen Disazofarbstoffen. (Nr. 209 269. Kl. 22a. Vom 22./2. 1907 ab. Firma Carl Jäger in Düsseldorf-Derendorf. Zusatz zum Patente 203 355 vom 11./1. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch das Hauptpatent 203 535 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier an Stelle des Disazodimethyldiphenoläthers die Tetrazoverbindungen des Äthoxybenzidins, Tolidins, Benzidins verwendet. —

Die Farbstoffe besitzen dieselben wertvollen Färbeeigenschaften wie der Farbstoff



des Hauptpatents. Man erhält Farbstoffe von stufenweise röterer Nuance, die im Gegensatz zu den rein blauen Tönen des Farbstoffs des Hauptpatents mehr gedeckte indigoblaue bis violettblaue Töne liefern. Außerdem erhöht sich die Affinität für die Wollfaser mit abnehmendem Molekulargewicht, so daß die Produkte nicht nur als Halbwollfarbstoffe, sondern auch als Wollfarbstoffe brauchbar sind.

Kn. [R. 1658.]

Verfahren zur Herstellung von Dis- und Trisazofarbstoffen. (Nr. 209 110. Kl. 22a. Vom 31./12. 1907 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Dis- und Trisazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man

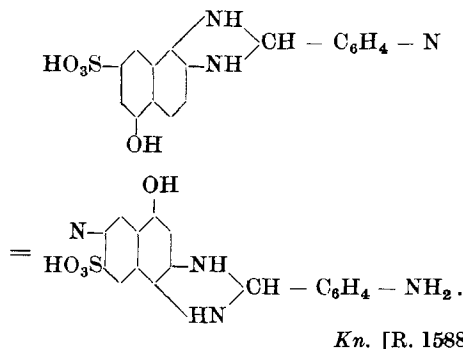
1. die Diazoverbindung der m-Aminophenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder ihres Dihydroderivats mit einem 2. Molekül dieser Säuren kombiniert und die so erhaltenen Monoazofarbstoffe in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen kuppelt, oder daß man Monoazoderivate der m-Aminophenyl-1, 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder ihres Dihydroderivates diazotiert und mit einem 2. Molekül dieser Säuren kuppelt,

2. die nach 1. dargestellten Disazofarbstoffe auf der Faser oder in Substanz diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt bzw. mit Naphtholsulfosäuren und deren Derivaten kuppelt. —

Die Farbstoffe, welche nur 1 Mol. diaz. Imidazolsäure enthalten, besitzen zwar bereits eine gewisse Affinität zur Baumwollfaser und können durch Diazotieren und Entwickeln mit β -Naphthol fixiert werden, doch sind die Färbungen nicht vollkommen echt, sondern bluten bei alkalischer Wäsche. Auch sind die genügend färbenden Ausgangsstoffe zu schwer löslich, um zum Färben in mechanischen Apparaten verwendet werden zu können. Bei der Diazotierung in Substanz und Kombinieren mit gewissen Naphtholsulfosäuren erhält man zwar Baumwollfarbstoffe, die aber nur zum Teil eine genügende Affinität zur Faser, Löslichkeit und Waschechtheit besitzen. Diese Mängel werden durch die Einführung des zweiten Moleküls vermieden. Die Nuance wird durch die Einschiebung des zweiten Moleküls nicht wesentlich verschoben, was nicht vorausszusehen war. Die Farbstoffe sind gelbrot bis blaurot und eher lebhafter als die analogen Produkte mit

¹⁾ Diese Z. 21, 2430 (1908).

nur 1 Molekül Imidazolsäure in Mittelstellung. Die Mittelgruppe hat beispielsweise folgenden Typus:



Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen.
(Nr 208 968. Kl. 22a. Vom 29./3. 1908 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen, darin bestehend, daß man diazotierte mononitrobenzoylierte Diamine mit 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure oder deren in der Aminogruppe substituierten Derivaten kombiniert und die Nitrogruppe reduziert. —

Die Ausgangsmaterialien werden erhalten, indem man die monoformylierten Diamine mit Nitrobenzoylchlorid acidyliert und aus diesen Produkten die Formylgruppe mittels verd. Säuren abspaltet. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle und lassen sich weiter diazotieren und entwickeln. Die Nuancen der Entwicklungen mit β -Naphthol sind bei den Derivaten der substituierten 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäuren rot bis blaurot. Mit denen der freien 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfosäure erhält man Violett- bis Bordeauxtöne. Kn. [R. 1510.]

F. Kehrman und O. Dengler. Über stark basische Neutralsalze bildende, stickstofffreie Oxoniumverbindungen und die Konstitution des Fluoresceins. (Berl. Berichte 41, 5, 870.)

Verff. beschreiben die bei der Einwirkung von Methylsulfat auf Resorcinbenzein und auf Fluoresceinmethylester erhaltenen Körper.

P. Kraus. [R. 1527.]

Verfahren zur Herstellung eines braunen Küpenfarbstoffs der Anthracenreihe. (Nr. 208 969. Kl. 22b. Vom 31./3. 1908 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines braunen Küpenfarbstoffs der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Dianthrachinonyl-1, 4-diaminoanthrachinon mit Alkalien verschmilzt.

Während das Anthrachinonylderivat des 1, 5-Diaminoanthrachinons einen brauchbaren roten Küpenfarbstoff bildet, muß dasjenige des 1, 4-Diaminoanthrachinons erst nach vorliegendem Verfahren mit Alkalien verschmolzen werden, um Küpenfarbstoffe zu liefern. Es gibt mit Natriumhydrosulfid eine gelbbraune Küpe, aus der Baumwolle tabakbraun angefärbt wird. Die Färbungen sind hervorragend echt. Kn. [R. 1593.]

Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos. (Nr. 209 078. Kl. 22e. Vom 3./11. 1907 ab. [Basel]. Zusatz zum Patente 193 438 vom 27./1. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 193 438, sowie Zusatzpatent 208 471 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos, darin bestehend, daß man hier Chlorbrom in der Kälte bzw. bei gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung von indifferenten Lösungs- oder Suspensionsmitteln auf Indigo einwirken läßt. —

Während nach dem Hauptpatent in der Wärme gearbeitet werden muß, erhält man nach vorliegendem Verfahren durch die Verwendung von Chlorbrom an Stelle des Broms bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein Tribromderivat. Kn. [R. 1589.]

Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.

(Nr. 209 039. Kl. 22d. [A]. Zusatz zum Patente 208 560 vom 1./4. 1908. Vom 14./4. 1908 ab.)
Patentanspruch: Abänderung des durch Hauptpat. 208 560 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das dort verwendete p-Phenylendiamin durch p-Nitranilin ersetzt wird. —

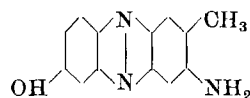
Man erhält Produkte von wesentlich gleicher Beschaffenheit wie nach dem Verfahren des Hauptpatents durch Erhitzen von o-, m-, oder p-Toluidin oder deren Acetyl- oder Formylverbindungen oder den Einwirkungsprodukten von Schwefel auf die Toluidine zusammen mit p-Phenylendiamin und Schwefel. Die Farbstoffe liefern olivfarbene Töne. Kn. [R. 1605.]

Verfahren zur Darstellung eines klaren rotbraunen Schwefelfarbstoffs. (Nr. 208 109. Kl. 22d.

Vom 14./3. 1907 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines klaren rotbraunen Schwefelfarbstoffs durch Verschmelzen des Aminooxytoluolphenazins, das bei gemeinschaftlicher Oxydation von p-Aminophenol und m-Toluyldiamin entsteht, mit Alkalipolysulfiden.

Die Benutzung von Oxazinen zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen ist aus dem Patent 126 175 bekannt. Doch sind dort Azine vom Typus



nicht erwähnt. Das im vorliegenden Verfahren benutzte Ausgangsmaterial liefert sehr glatt einen wertvollen rotbraunen Schwefelfarbstoff, der vor den Farbstoffen des genannten Patents den Vorzug hat, auf der Faser beim Nachbehandeln mit Chrom- und Kupfersalzen ein lebhaftes, von Violettstich freies Rotbraun von vorzüglicher Echtheit zu liefern, das als Ersatz für Catechu brauchbar ist, während die älteren Farbstoffe bei der Nachbehandlung wertlose Töne ergeben. Kn. [R. 1657.]

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen und gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 209 231. Kl. 22d. Vom 19./12. 1907 ab. [Basel].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen und gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die durch Verschmelzen von ω -Halogenderivaten des 2-Methylantrachinons mit Schwefel bei höherer Temperatur erhältlichen Schwefelungsprodukte mit Hypochloriten behandelt. —

Während die Ausgangsmaterialien ungebeizte Baumwolle nur in trüben, gelben, braungelben bis

¹⁾ Diese Z. 21, 656 (1908).

gelboliven Töne anfärben, liefern die neuen Produkte rein gelbe bis orange Töne von großer Klarheit der Nuance. Die Färbungen sind vorzüglich wasch-, licht- und chlorecht. *Kn.* [R. 1651.]

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen Küpfenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 209 232. Kl. 22d. Vom 13./3. 1908 ab. [Basel].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen Küpfenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß der durch Verschmelzen von 2-Methylantrachinon mit Schwefel bei einer 300° übersteigenden Temperatur erhaltliche Rohfarbstoff mit Hypochloriten behandelt wird. —

Während das aus 2-Methylantrachinon mit Schwefel bei niedrigerer Temperatur erhaltene Produkt (Pat. 175 629) gelb und das bei höherer Temperatur erhaltene Ausgangsmaterial braunoliv färbt, erhält man mit dem Farbstoff nach vorliegendem Verfahren reine orange Färbungen, welche wasch-, licht- und chlorecht sind. *Kn.* [R. 1652.]

Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen, rötlichgelben Küpfenfarbstoffs der Anthracenreihe. (Nr. 209 233. Kl. 22d. Vom 13./3. 1908 ab. [Basel]. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 209 232 geschützten Verfahrens zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen Küpfenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß zwecks Gewinnung eines rötlichgelben Farbstoffs der durch Verschmelzen von 2-Methylantrachinon mit Schwefel bei unter 300° liegenden Temperaturen erhaltliche Rohfarbstoff mit Hypochloriten behandelt wird. —

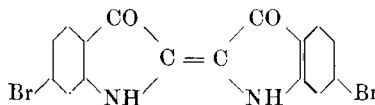
Der Farbstoff unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial durch erheblich klarere Nuance der Baumwollfärbungen, die außerdem vorzüglich wasch-, licht- und chlorecht sind.

Kn. [R. 1653.]

II. 19. Natürliche Farbstoffe.

P. Friedländer. Zur Kenntnis des Farbstoffs des des antiken Purpurs aus *Murex brandaris*. (Österr. Chem.-Ztg. 7, 86.)

Die schon zu Moses Zeiten zur Purpurfärberei benutzte Schnecke sondert in einer Drüse einen gelben Schleim ab, der sich am Sonnenlicht zu einem purpurnen Farbstoff entwickelt. Leider hat man bis heute kein aus dem Altertum stammendes, mit diesem Purpur gefärbtes Gewebe gefunden. Die in Geheimnis gehüllte und durch Dekrete und Monopole geschützte Färbekunst ist im 12. Jahrhundert vollends ganz verloren gegangen. Es existieren aber mit Purpurtinte geschriebene Manuskripte und mit Purpur gefärbte Pergamente. Die Fischer auf den Balearen zeichnen ihre Wäsche mit dem Saft einer Meerschnecke, *Purpurea haemastoma*, und dies ist wohl der letzte Rest der Purpurfärberei des Altertums. Es handelt sich offenbar nicht um einen einheitlichen Farbstoff, denn es waren im Altertum dreizehn Schattierungen des Purpurs bekannt. Als Verf. vor drei Jahren das Thioindigorot entdeckte, vermutete er, daß der Purpur der Alten etwas ähnliches sein könnte. Die K. K. zool. Station in Triest verschaffte ihm 11 000 Exemplare von *Murex brandaris*, aus denen er so viel Farbstoff gewinnen konnte, daß er zunächst feststellte, daß derselbe frei von S, Cl und J war, aber N und Br enthielt. Die Elementaranalyse ließ auf die Zusammensetzung $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$ schließen, was auf ein Dibromderivat des Indigotins oder Indirubins hindeutete. Damit würden auch die beobachteten Eigenschaften übereinstimmen. Da aber nicht weniger als 50 Isomere in Betracht kamen, und die geringe Menge des Farbstoffs eine Aufklärung durch Abbau ausschloß, mußte der negative Weg der Elimination eingeschlagen werden. Es gelang, zunächst die 28 in Frage kommenden Dibromindirubine mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Weitere Erwägungen führten zu der Wahrscheinlichkeit, daß es sich um ein symmetrisches Bromderivat handelt, wodurch die 18 asymmetrischen Bromindigos wegfallen. Und so wurde schließlich die Identität des Murexfarbstoffs mit dem 6-6-Dibromindigo



konstatiert, die noch durch die Vergleichung der Absorptionsspektren bestätigt wurde.

P. Kraus. [R. 1525.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Die amerikanische Boraxindustrie.

Nach dem von dem U. S. Geological Survey erst unlängst veröffentlichten Bericht für 1907 wird die amerikanische Boraxindustrie seit ungefähr der Mitte des Berichtsjahres durch einen beständigen Preisfall (von 6,5—7 Cts. für 1 Pfd. zu Beginn des Jahres auf 4,5—5,5 Cts. am Schlusse des Jahres) charakterisiert. Die Pacific Coast Borax Co., die hauptsächlichste Produzentin, konnte die Preise so stark heruntersetzen infolge Erschließung der Lila C.-Mine mittels der kürzlich fertig gestellten Tonopah und Tidewater Railroad. Der Preissturz hat die Schlie-

ßung fast aller anderen Minen in Kalifornien zur Folge gehabt, so daß die Lila C.-Mine Ende 1907 die Produktion des Rohmaterials nahezu völlig monopolisiert hat. Die Mine liegt in dem Ingo County von Kalifornien, 12 engl. Meilen westlich von der Hauptlinie der genannten Eisenbahn, mit der sie durch eine Zweigbahn verbunden ist. Die Colemanitader ist 6—18 Fuß mächtig und enthält ungefähr 40% Borsäure. Die Western Borax Works, gleichfalls in dem Ingo County gelegen, haben den Betrieb gegen Schluß 1907 aufgegeben. In dem San Bernardino County hat die Pacific Coast Borax Co. ihre Minen in Daggett, die