

## Referate.

### I. 1. Allgemeines.

**Raphael Meldola. Unterricht und Forschung in der angewandten Chemie.** (J. Soc. Chem. Ind. **28**, 554—577 [1909]. London.)

Verf. verbreitet sich ausführlich über den Unterricht in der angewandten Chemie in England. Er weist darauf hin, daß dieser Unterricht und die Heranbildung in diesem Fach seit 30 Jahren keine Fortschritte gemacht hat. Die angewandte Chemie sollte in den Lehrplan der Universitäten aufgenommen werden, die technischen Schulen, in welchen bisher die Ausbildung erfolgte, müßten den Hochschulen angegliedert werden. Der inhaltreiche Aufsatz gliedert sich in folgende Abschnitte: Die Society of chemical Industry in Beziehung zur technischen Ausbildung; die Ordnung der Frage durch Lehrer und Fabrikanten; die Erfordernisse der chemischen Industrie; Wesen und Ziel des Anfangsunterrichts; die „Technisierung“ des chemischen Unterrichts; Unterricht in Nebenfächern; von technischer Chemie zu chemischer Technologie; die Notwendigkeit und die Art des höheren Unterrichts; chemische Technologie als Erziehungsgegenstand; Forschung und chemische Industrie; unsere Unterrichtsmittel; technische Einrichtungen und Universitäten. *B.* [R. 2900.]

**Paul Cario. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.** (Z. f. Dampfkr. Betr. **32**, 325 bis 347. 13./8. 1909.)

Verf. führt aus, wie die Wärme sich selbst im günstigsten Falle nur zu einem geringen Teil in Arbeit umsetzen läßt, d. h. nur bis auf die Temperatur der Umgebung herab, während der verbleibende Rest der Energie verschwindet, wie die des niedergefallenen Felsblockes. Eine höhere Ausnutzung ist nur möglich durch Hinaufrücken der Anfangstemperatur wie z. B. bei der Gasmaschine gegenüber der Dampfmaschine. Auch darf der Abfall der Temperatur nicht sprunghaft erfolgen wie bei der Dampfkesselfeuerung von der Verbrennungstemperatur bis herab zu der des erzeugten Dampfes, sondern der Prozeß muß gleichmäßig verlaufen, um die höchste Leistung zu erzielen. Weitere Verluste verursachen Leitung und Strahlung der Wärme. Als Maß der theoretisch möglichen Ausnutzung leitet Verf. den Quotienten, Wärmemenge geteilt durch absolute Temperatur, ab, d. h. die Entropie, woraus durch Multiplikation mit der unteren Grenztemperatur sich die nicht umzuwandelnde Wärmemenge ergibt. Die Voraussetzung für die Möglichkeit der Umwandlung lehrt der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, daß nämlich überhaupt ein Temperaturgefälle vorhanden sein muß, dessen beste Ausnutzung der Carnotsche Kreisprozeß darstellt. Verf. verfolgt diesen letzteren an Hand des sog. Entropiediagramms, in dem die Entropie als Abszisse, die absoluten Temperaturen als Ordinaten aufgetragen sind, und bringt die nicht ausgenutzte Wärme in Vergleich mit dem unvermeidlichen Verlust. An dem Beispiel einer Dampfanlage zeigt er, wie die Praxis vielfach aus praktischen Gründen vom reinen Carnotprozeß ab-

weicht und leitet weiter ab, daß nicht die einer Gasmenge zugeführte Wärmemenge, sondern die Entropie für die Nutzbarmachung maßgebend ist, wie z. B. bei der Drosselung, bei welcher Energie und Temperatur bleiben, die Entropie aber, d. h. der wertlose Wärmegehalt wächst. Nur im umkehrbaren Kreisprozeß bleibt sie die gleiche, der aber, weil praktisch unausführbar, nicht in Betracht kommt. In Wirklichkeit handelt es sich meist immer um eine höchste und eine niedrigste Temperatur, zwischen denen der Prozeß adiabatisch verläuft. Jeder Wärmevorgang aber erhöht dabei die Entropie, die demnach einem Maximum zustrebt. Auch eine Analogie mit den übrigen Energieformen würde nur für den umkehrbaren Kreisprozeß vorhanden sein, besteht in Wirklichkeit aber so wenig wie die Vorstellung möglich ist, daß ein fallendes Gewicht ohne Beschleunigung herabsinkt und durch Vergrößerung aus sich selbst seine potentielle Energie fortgesetzt ergänzt. Die Eigenart der Entropie entzieht sich daher unserem Begriffsvermögen, und für die Erde ist sie das Maß für die Menge der Energie, die aufgehört hat, am Spiel der irdischen Vorgänge teilzunehmen.

*Fw.* [R. 2872.]

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

**R. M. Caven. Nachweis und Bestimmung von Chlorid in Gegenwart von Bromid mit Hilfe verdünnter Salpetersäure und Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid in gemischter Lösung.** (J. Soc. Chem. Ind. **28**, 505—508 [1909].)

Eingehende Untersuchungen über die Methode von Benedict und Snell (J. Am. Chem. Soc. **25**, 809 [1903]) zur Bestimmung von Chlorid neben Bromid und Erweiterung dieses Verfahrens. — Die Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid in Lösungen wird folgendermaßen ausgeführt: 1. Titrieren der Gesamthaloide in saurer Lösung nach Volhard. 2. Bestimmung von Jodid durch Titrieren mit Dichromat, Herstellung des Ferroisens durch Kochen der Haloidlösung mit Eisenalaun. 3. Titrieren von Chlorid in salpetersaurer Lösung nach Eliminieren des Jodids durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure und des Bromids durch verdünnte Salpetersäure. 4. Bestimmung des Bromids durch die Differenz.

*B.* [R. 2895.]

**G. Cecil Jones und John H. Jeffery. Die Bestimmung von Eisen mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure.** (Analyst **34**, 306—316 [1909].)

Die Autoren kritisieren die Methoden von Fresenius und von Zimmermann-Reinhardt. Sie behaupten, daß das Fresenius'sche Verfahren ungenaue Resultate gibt, dasjenige von Reinhardt-Zimmermann solche, welche in der Genauigkeit nur wenig den besten volumetrischen Methoden nachstehen. Zur Bestim-

mung von Eisenoxyd oder anderen Verbindungen, welche leicht in Salzsäure in Lösung gehen, empfehlen Verff. das Lösen in 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,1, hierauf Reduktion mit Zinnchlorid, wobei ein geringer Überschuß des letzteren verwendet werden kann und Zusatz von 10 ccm Quecksilberchloridlösung in der Kälte. In eine große Schale bringt man 25 ccm der Reinhardt'schen Lösung und 400—500 ccm Wasser, worauf man die Lösung durch Zusatz von Permanganat färbt, wozu in der Regel ein Tropfen genügt. 10 Minuten nach Zusatz der Quecksilbersalzlösung zur Eisensalzlösung wird letztere in die Schale gebracht und dann mit Permanganat tropfenweise unter ständigem Rühren titriert. Die Menge des vorhandenen Eisens wird berechnet durch den bekannten Titer des Permanganats, welcher durch Titrieren gegen eine Eisensalzlösung, die frei von Salzsäure war, bestimmt wurde. *B.* [R. 2901.]

**H. v. Wartenberg.** Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen. (Berl. Berichte 42, 1126—1131. [März] April 1909 Berlin.)

Die Flüssigkeit wird in einem kleinen pipettenartigen Glasgefäß abgewogen. Verff. benutzte bei einer Versuchsreihe ein solches von 0,009 g Gewicht und bei einer zweiten ein größeres von 0,035 g Gewicht. An beiden Enden ist das Gefäß in eine sehr feine Capillare ausgezogen. Das Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit geschieht in der Weise, daß die kleine Pipette in ein mit Gummi ausgefüttertes Hahnrohr gesteckt und dann durch vorsichtiges Saugen an letzterem gefüllt wird. Die Wägungen werden auf der Nernst'schen Mikrowage ausgeführt. *Wr.* [R. 2754.]

**M. Tschilikin.** Zur Gehaltsbestimmung des Natriumsulfids. (Z. anal. Chem. 48, 456—458. 1909. Moskau.)

Da das Natriumsulfid des Handels fast stets als Beimengung Thiosulfat enthält, das nach der gewöhnlichen jodometrischen Methode mit bestimmt wird, fällt Verff. den Schwefelwasserstoff unter bestimmten Bedingungen mit Cadmiumcarbonat und bestimmt im Filtrat das Thiosulfat jodometrisch. Die Differenz zwischen diesem und dem in üblicher Weise erhaltenen Werte ergibt den Schwefelwasserstoff. *Sf.* [R. 2836.]

**A. E. Hill und W. A. H. Zink.** Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Bariums. (Z. anal. Chem. 48, 448—456. 1909. Mitteilung aus dem Havemeyer Chemischen Laboratorium der Universität New York.)

Die erforderlichen Lösungen sind eine annähernd  $\frac{1}{4}$ -n. Kaliumjodatlösung (etwa 36 g im Liter) und eine am besten auf Jodatlösung von bekanntem Gehalt eingestellte  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung. Man löst zur Analyse ungefähr 0,1 g Ba in einem kleinen Becherglase, versetzt mit Ammoniak bis zu schwacher Alkalität und verdünnt auf 60 bis 70 ccm. Unter gutem Umrühren gibt man 25 ccm mehr als die annähernd berechnete Menge Kaliumjodat in dünnem Strahle zu, rührt während 6 Minuten noch häufig um und filtriert durch ein mit verdünnter Kaliumjodatlösung benetztes Filter, indem man mit Teilen des klaren Filtrates den Niederschlag aufs Filter spült. Dieses wird 3mal mit konz. Ammoniak, darauf 3—4mal mit 95%-igem

Alkohol gewaschen. Dann durchstößt man das Filter, spült den Niederschlag mit Wasser in einen 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben und gibt auch das Filter hinein. Hierzu fügt man 50 ccm einer 10%-igen Kaliumjodatlösung, die zur Entfernung vorhandener Jodsäure mit Na-Amalgam behandelt worden ist, und 10 ccm konz. Salzsäure. Dann läßt man den bedeckten Kolben 5 Minuten stehen und titriert das freie Jod mit der Thiosulfatlösung. 1 Mol. Thiosulfat =  $\frac{1}{12}$  Atom Ba. Die Methode ist anwendbar bei Lösungen, die Ba als Hydroxyl, Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat und Acetat oder als lösliches Salz einer organischen Säure enthalten. Zum Schluß wird der Einfluß fremder Substanzen auf die Genauigkeit der Bestimmung besprochen. *Sf.* [R. 2839.]

**Franz Hundeshagen.** Über die Bestimmung der Kalk- und Sodazusätze zum Kesselspeisewasser. (Chemiker-Ztg. 33, 901 u. 902. 26./8. 1909. Stuttgart.)

Der Verff. will zur Klärung der kürzlich in der Chem.-Ztg.<sup>1)</sup> unter obenstehender Überschrift von P. Bilger behandelten Schwierigkeiten beitragen. Das von Bilger erwähnte und benutzte Verfahren (nach Lunge) sei nicht einwandfrei. Das Gleiche gelte von der Methode von Vignon und Meunier. Verff. verweist demgegenüber auf seine 1907 erschienene Schrift: „Vorschläge zu einer praktischen Fassung der Ergebnisse von technischen Wasseranalysen und rationellen Formeln für die technische Reinigung der Betriebswässer“. (Z. öff. Chem. 1907, 457ff.). Im übrigen begnügt sich Verff. mit Andeutungen, die dazu beitragen sollen, das hochwertige Problem der chemischen Wasserreinigung auf einen exakteren Boden zu stellen, und die sich auf den besonderen vorliegenden Fall beziehen.

—ö. [R. 2855.]

**N. Schoorl.** Beiträge zur mikrochemischen Analyse. VII. Die „Restgruppe“ (Magnesium, Lithium, Kalium und Natrium). (Z. anal. Chem. 48, 593—611. 1909. Amsterdam.)

Die sehr ausführliche Arbeit beschreibt zunächst die speziellen Reaktionen auf Magnesium, Lithium, Kalium und Natrium mit eingehendster Würdigung der Reagenzien, auch der selteneren, geht dann auf die Vorproben auf diese Metalle in einem Gemenge ein und schildert schließlich ihre Trennung voneinander. —ö. [R. 2854.]

**A. del Campe Cerdan.** Eine Farbenreaktion des Zinks. (Ann. Chim. anal. appl. 14, 205—206. Juni 1909. Madrid.)

Setzt man zu einer ammoniakalischen Zinklösung, die nicht viel überschüssiges Ammoniak enthält, 1 ccm einer alkoholischen oder ätherischen Resorcinlösung, so entsteht eine schön blaue Färbung. Nickel, Kobalt, Cadmium, Kupfer und Mangan geben ebenfalls Färbungen mit Resorcin, müssen also vor dem Nachweis des Zinks entfernt werden. Die Reaktion ist sehr empfindlich. *Wr.* [R. 2758.]

**J. M. Wilkie.** Die colorimetrische Bestimmung von Blei bei Gegenwart von Eisen nebst einigen Bemerkungen über die Herstellung bleifreier Reagenzien durch Ausfällen des Bleies zusammen mit Eisen. (J. Soc. Chem. Ind. 28, 636—638. Juni 1909.)

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 33, 757 (1909).

Nach Warrington (J. Soc. Chem. Ind. **12**, 97) lassen sich Spuren von Blei in Citronen- oder Weinsäure colorimetrisch dadurch bestimmen, daß man der ammoniakalisch gemachten Lösung Schwefelammonium zusetzt und die dadurch hervorgerufene Färbung mit der in einer Citronen- oder Weinsäurelösung von bekanntem Bleigehalt hervorgebrachten vergleicht. Eisen wirkt natürlich hierbei störend und wird nach Teeds (Analyst **17**, 142 [1892]) Vorschlag durch Zusatz von etwas Cyankalium unschädlich gemacht. Verf. hat nun gefunden, daß, wenn das Eisen als Ferrieisen vorhanden ist, dieses zunächst reduziert werden muß, da man sonst keine vergleichbaren Färbungen erhält. Als Reduktionsmittel wird Thiosulfat gebraucht. Die zu untersuchende Lösung wird demnach mit etwas Thiosulfatlösung versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten Stehens wird die Flüssigkeit wasserhell und wird nun mit Cyankalium und überschüssigem Ammonium versetzt und bis zur Farblosigkeit gekocht. Die so erhaltene Lösung wird zur colorimetrischen Bestimmung benutzt. — Andeutungsweise wird vorgeschlagen, zur Herstellung bleifreier Reagenzien die Eigenschaft des Eisenoxydhydrats zu benutzen, Blei zu absorbieren. Wr. [R. 2747.]

v. Della Croce. Bestimmung des Bleies in Lötmasse und in der Verzinnungsmasse von Konservbüchsen. (Ann. Chim. anal. appl. **14**, 245—248 [1909]. Montevideo.)

Verf. beschreibt Modifikationen der Girard'schen Analysenmethode, welche gestatten, die Bestimmung mit kleineren Mengen und in kürzerer Zeit auszuführen. B. [R. 2903.]

L. W. Andrews und H. V. Favr. Die volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen. (Z. anorg. Chem. **62**, 123—128. [Jan.] Juni 1909. St. Louis.) [Ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.]

Die Methode beruht darauf, daß das nach Bettendorf (Z. anal. Chem. **9**, 105) abgeschiedene Arsen in 0,1-n. oder 0,01-n. Jodlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat gelöst und der Überschuß an Jod mit 0,1-n. oder 0,01-n. Arsenigsäurelösung zurückgemessen wird. Zur Ausfällung des Arsens wird eine Zinnchlorürlösung benutzt, die 20 g kryst. Zinnchlorür und 40 g Weinsäure in 1 l 40%iger Salzsäure enthält. — Die zu untersuchende Lösung, deren Volumen nicht mehr als 20 ccm betragen soll, wird in einer Stöpselflasche mit dem 2,5fachen Volumen der Zinnchlorürlösung versetzt und 2—3 Stunden bei 40° stehen gelassen. Der Arsenniederschlag wird über Asbest abfiltriert, gut ausgewaschen und dann samt dem Asbest mit überschüssiger Jodlösung und einem geringen Überschuß von Bicarbonat geschüttelt, bis alles Arsen gelöst ist. Sodann wird das überschüssige Jod zurücktitriert. Für Arsenmengen von 100—10 mg wird 0,1-n., für Mengen von 10—0,5 mg 0,01-n. und für Mengen unter 0,5 mg 0,001-n. Jodlösung verwendet. Die Resultate sind sehr genau.

Wr. [R. 2749.]

G. Panajolow. Zur Trennung des Antimons und Zinns. (Berl. Berichte **42**, 1296—1299. [März] April 1909. Sofia.)

Antimon wird aus 15%iger Salzsäure durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, während Zinn

keine Fällung gibt. — Zur Ausführung der Trennung erwärmt man die Lösung der beiden Metalle auf 50—60° und leitet bei dieser Temperatur 30 Min. lang einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom hindurch. Nach Abkühlen unter 30° wird noch weitere 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und mit 15%iger mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Bestimmung des Zinns verwendet. Der Niederschlag von Schwefelantimon wird noch mit Schwefelwasserstoffwasser, bis zum Aufhören der Salzsäurereaktion, dann mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, dann mit Schwefelkohlenstoff allein, ferner mit Alkohol und zuletzt mit Äther ausgewaschen. Bei 110° wird das reine Schwefelantimon getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Das zinnhaltige Filtrat wird mit Ammoniak zum Teil neutralisiert, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man erhält so einen gut filtrierbaren Niederschlag von Zinnsulfid.

Wr. [R. 2753.]

P. Jannasch und H. F. Harwood. Über die Verflüchtigung von Borsäure beim Erhitzen derselben im Tetrachlorkohlenstoffstrom. (J. prakt. Chem. **80**, 134 [April] August 1909. Heidelberg.)

Borsäure läßt sich schon bei ganz mäßiger Glühitze quantitativ als Methylester verflüchtigen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom, dem  $\frac{1}{4}$  seines Volumens an Methylalkohol zugefügt ist. Für Borate wird sich diese Methode auch verwenden lassen, wenn man an Stelle des Methylalkohols dem Tetrachlorkohlenstoff Salzsäure-Methylalkohol zumischt. Wr. [R. 2877.]

E. Schirm. Über eine neue quantitative Fällungsmethode für Aluminium, Chrom und Eisen. (Chem.-Ztg. **33**, 877—878. 19./8. 1909. Berlin.)

Allgemein üblich ist die Abscheidung von Aluminium, Chrom und Eisen als Hydroxyde mittels Ammoniak. Diese Methode zeigt bedeutende Nachteile; die Niederschläge sind außerordentlich voluminös und gehen leicht durchs Filter. Die Kaliumjodidjodatmethode von A. Stock beseitigt diese Mängel, ist aber umständlich und kostspielig. Verf. hat deshalb Versuche mit Kaliumjodid und Natriumnitrit, dann nur mit Natriumnitrit und endlich mit Ammoniumnitrit angestellt. Die letzte Methode ergab sehr günstige Resultate. Betreffs der Einzelheiten der Ausführung und der Ergebnisse sei auf die im Original gegebene ausführliche Beschreibung und die ihr beigegebene Analysentabelle verwiesen. —ö. [R. 2829.]

A. Bacovescu und E. Vlahuta. Indirekte titrimetrische Bestimmungsmethode für Chrom, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Blei. (Berl. Berichte **42**, 2638—2642. [Juni] Juli 1909. Bukarest.)

Behandelt man die Lösung löslicher Salze von Chrom, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Blei mit einem geringen Überschuß von frisch gefälltem Mangancarbonat, so fällt Chrom als Hydroxyd aus, die übrigen Metalle als Carbonate, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Mangan als lösliches Salz frei wird im Sinne der Gleichung:



Durch Abfiltrieren vom überschüssigen Mangan-carbonat und entstandenen Metallcarbonat und gehöriges Auswaschen kann man leicht das Mangansulfat trennen. Bestimmt man letzteres titrimetrisch, so läßt sich leicht die ersetzte Substanzmenge berechnen. — Die zu untersuchende Salzlösung gibt man zu dem gut ausgewaschenen Mangan-carbonat, kocht, filtriert und wäscht auf dem Filter mit Wasser. Dann vereinigt man Filtrat und Waschwasser, fügt Zinksulfat hinzu, säuert mit Salpetersäure an und titriert in der Wärme bis zu bleibender Rosafärbung mit Permanganat. Zur Bestimmung von Kupfer, Zink, Chrom, Kobalt und Nickel verwendet man zweckmäßig statt Mangan-carbonat das Manganhydroxydul. *Wr.* [R. 2875.]

**Arthur Stähler.** Über die alkalimetrische Bestimmung des Hydroxylamins. (Berl. Berichte 42, 2695—2696. Juli 1909. Berlin.)

Stähler hat die vor einigen Jahren (Berl. Berichte 37, 4733) von ihm angegebene titrimetrische Methode zur Bestimmung des Hydroxylamins modifiziert. Anstatt das Hydroxylamin mit eingestellter  $\frac{1}{10}$ -n Titansesquisulfatlösung zu Ammoniak zu reduzieren und das überschüssige dreiwertige Titan mit Permanganat oder Ferrisalz zurück zu titrieren (Berl. Berichte 36, 166), reduziert er jetzt mit einer nicht eingestellten Titanlösung und destilliert das gebildete Ammoniak in ein bekanntes Volumen von  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. — Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung aller solchen organischen Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche durch dreiwertiges Titan in flüchtige und mit Säuren titrierbare Amine übergeführt werden, z. B. Oxime, Nitro- und Nitrosokörper. *Wr.* [R. 2879.]

**P. Jannasch und W. Jilke.** Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallphosphaten der Ammoniumsulfidgruppe. (J. prakt. Chem. 80, 113 bis 127 August 1909. Heidelberg.)

Glüht man Phosphate im Tetrachlorkohlenstoffstrom, so verflüchtigt sich die Phosphorsäure unter Bildung von Phosgen und Phosphoroxychlorid vollständig und kann in Wasser aufgefangen werden. Auf dieses Verhalten haben Verff. ein neues Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten gegründet. Für Ferriphosphat gestaltet sich die Ausführung folgendermaßen: ca. 0,3 g der Substanz werden auf einem Quarzschiffchen in das Rohr eines gewöhnlichen Verbrennungsofens eingeführt. Das hintere, aus dem Ofen herausragende Rohrende ist mit einer 15 cm langen Schicht von Glaswolle gefüllt. An dieses Rohrende ist durch einen Glasschliff die Vorlage angeschlossen. Die Verbrennungsgase treten dicht über der Oberfläche des in der Vorlage befindlichen Wassers in diese ein, um sodann noch ein ebenfalls mit Wasser gefülltes Zehnkgelrohr zu passieren. Nach Trocknen des Materials durch schwaches Erwärmen im Kohlensäurestrom erhitzt man im Tetrachlorkohlenstoffstrom 1 Stunde lang auf schwache Rotglut. Nun wird wieder Kohlensäure durchgeleitet und der zum größten Teil in der Glaswolle kondensierte Tetrachlorkohlenstoff mit Hilfe einer Fächelflamme übergetrieben. Das bei der Reaktion gebildete Eisenchlorid wird durch die Glaswolle vollständig zurückgehalten. Die Phosphorsäure findet sich nun quantitativ in der Vorlage. Der Tetra-

chlorkohlenstoffstrom wird durch Verdampfen von Tetrachlorkohlenstoff in einem kleinen Glasgefäß entwickelt, das in einem Schwefelsäurebade von ca. 150° steht. — Die beschriebene Anordnung wird auch zur Bestimmung anderer Phosphate benutzt. Jedoch ist es erforderlich, daß die Glaswollschicht während der ganzen Destillation auf 180—200° gehalten und die Substanz (außer bei Nickelphosphat) mit Quarzpulver gemischt wird. Auch muß das Glühen statt einer zwei Stunden fortgesetzt werden. Die Phosphate des Mangans, Zinks, Urans, Chroms, Kobalts und Nickels ließen sich auf diese Weise glatt bestimmen, während beim Aluminiumphosphat bisher auf keine Weise befriedigende Resultate erzielt werden konnten.

*Wr.* [R. 2874.]

**P. Jannasch und H. F. Harwood.** Über die quantitative Verflüchtigung der Vanadinsäure aus ihren Verbindungen durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom. (J. prakt. Chem. 80, 127—134. [April] August 1909. Heidelberg.)

Vanadinsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffstrom als Chlorid und kann in einer Vorlage, die verd. Salpetersäure enthält, aufgefangen werden. Durch Eindampfen des Destillats, Aufnehmen in verd. Schwefelsäure und Behandlung der Lösung mit schwefliger Säure in der Wärme wird dann das Chlorid in das Divanadylsulfat übergeführt, welches mit Kaliumpermanganatlösung gemessen wird. Unter Verwendung des im vorhergehenden Referat (Jannasch und Jilke, J. prakt. Chem. 80, 127—134) beschriebenen Apparates wurden quantitative Bestimmungen der Vanadinsäure im Ammoniumvanadinat, Natrium-ortho-Vanadinat, Vanadinit, Endlichit und Carnotit ausgeführt. Kaliumphosphat läßt sich in derselben Weise bestimmen, wenn man die Substanz mit Chlornatrium mischt und 5 Stunden lang im Tetrachlorkohlenstoffstrom glüht. *Wr.* [R. 2876.]

**W. J. Atkinson, Butterfield.** Die Luftanalyse. (Analyst 34, 257—274. [Mai] Juni 1909.)

Die in dieser Veröffentlichung ausführlich beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit, der Kohlensäure, des Methans, des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der Luft stammen von Haldane und sind vom Verf. aus den verschiedensten literarischen Quellen zusammengestellt und damit der Allgemeinheit zugänglich gemacht worden. Den Haldaneschen Vorschriften hat Verf. seine eigenen Beobachtungen und Verbesserungsvorschläge hinzugefügt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit hingewiesen werden. *Wr.* [R. 2750.]

**W. Carter.** Die Bestimmung des „absorbierten Sauerstoffs“ in Abwässern und über Modifikation der Kubelschen Methode. (Analyst 34, 301—303 [1909].)

Verf. stellt fest, daß die Bestimmung des „absorbierten Sauerstoffs“ nach der von Kubel beschriebenen und von Dunbar abgeänderten Methode zu hohe Werte gibt im Vergleich mit der gewöhnlichen Methode 4 Stunden langer Digestion. Man erhält jedoch vergleichbare Resultate, wenn man die Mischung von Permanganat, Säure und Wasser auf 60° erwärmt und 10 Minuten lang auf 55—60° erhält. Eine Mischung von 50 cem Kalium-

permanganat (1 ccm = 0,0001 Sauerstoff), 10 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 3) und 70 ccm Wasser wird so schnell als möglich auf 60° gebracht und unter ständigem Rühren 10 Minuten lang auf 55–60° erhalten. Sodann gibt man eine abgemessene Menge von Jodkaliumlösung hinzu, welche ausreicht, um das Permanganat zu reduzieren. Zu der heißen Mischung wird Natriumthiosulfat rasch zugegeben, bis zum Auftreten der gelben Farbe. Sodann wird eine abgemessene Menge Stärkelösung zugefügt und die Titration beendet. Wenn die Temperatur der Lösung oberhalb 40° liegen sollte, muß abgekühlt werden. An Stelle von Thiosulfat kann auch Oxalsäure verwendet werden. B. [R. 2904.]

**Leonhard Wacker. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Kohlehydraten. (Unterscheidung der primären Alkohole von den sekundären und tertiären.)** (Berl. Berichte 42, 2675–2680 [Juni] Juli 1909. Würzburg.)

In einer früheren Mitteilung (Berl. Berichte 41, 266) hat Verf. gezeigt, daß Kohlehydratlösungen, welche die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, mit Phenylhydrazinsulfosäure in alkalischer Lösung Farblösungen von konstanter Farbstärke liefern und daß demnach auf diese Weise die Molekulargröße von Kohlehydraten unbekannter Konstitution, auch kolloidaler Natur, ermittelt werden kann. Für die Stärke hat Verf. nun gefunden, daß die leicht wasserlösliche Granulose aus 5, die schwerer wasserlösliche Granulose aus 6, die einmal ausgekochte Stärkecellulose aus 7 und die mehrmals ausgekochte Stärkecellulose aus 8 Hexosen besteht. Für das Leberglykogen hat er die Molekulargröße  $(C_6H_{10}O_5)_{10} \cdot H_2O$  festgestellt. — Zur qualitativen Unterscheidung der primären Alkohole von den sekundären und tertiären benutzt Verf. die von ihm erwiesene Tatsache, daß die beiden letzteren weit geringere Reaktionsfähigkeit gegen das Hydrazin besitzen als die primären. Die  $1/500$ -n oder  $1/1000$ -n. Lösungen der betreffenden Alkohole werden mit genau den gleichen Mengen der Phenylhydrazinsulfosäure versetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, öfter umgeschüttelt und die entstandenen Farblösungen nach 7–8 Stunden verglichen. Die Lösungen der sekundären und tertiären Alkohole unterscheiden sich nur wenig von der Kontrolllösung (Wasser), während die primären intensivrote Färbungen geben. Wr. [R. 2878.]

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**Verfahren zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber.** (Nr. 213 712. Kl. 12p. Vom 3./3. 1908 ab. Dr. Albert Busch in Braunschweig. Zusatz zum Patente 193 740 vom 13./12. 1906<sup>1)</sup>.)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 193 740 und Zusatzpatent 209 345 geschützten Verfahrens zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber, darin bestehend, daß man Hexa-

methylentetraminsilbernitrat oder Hexamethylentetraminsilbercarbonat statt in Albumoselösungen in Lösungen von Peptonen oder Gemischen von Albumosen und Peptonen auflöst und aus den so erhaltenen Lösungen in der im Hauptpatent angegebenen Weise die Silberdoppelverbindungen abscheidet. —

Die Produkte haben vor denen des Hauptpatentes den Vorzug größerer Wasserlöslichkeit. Die Löslichkeit der Hexamethylentetraminsilberverbindungen sowohl in Albumosen wie in Peptonen ist nicht entsprechend der Löslichkeit der letzteren in Wasser derart, daß die löslichen Präparate auch größere Mengen der Hexamethylentetraminverbindungen lösen können, sondern das Lösungsvermögen für letztere hängt von der Anwesenheit bestimmter Gruppen im Eiweißmolekül ab, so daß Produkte verschiedener Herkunft ein sehr abweichendes Verhalten bezüglich des Lösungsvermögens zeigen. Kn. [R. 3089.]

**Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd.** (Nr. 212 843. Kl. 12o. Vom 24./5. 1906 ab. [By]. Zusatz zum Patente 177 053 vom 13./7. 1905<sup>1)</sup>.)

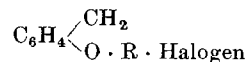
*Patentanspruch:* Abänderung des Verfahrens des Patents 177 053 und des Patents 181 509 zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd, darin bestehend, daß man anstatt polymerisierten Formaldehyd wässrigen Formaldehyd in solchen Mengen auf alkalisch reagierende Metallsuperoxyde oder sich von ihnen ableitende Salze von Persäuren zur Einwirkung bringt, daß eine gleichzeitige Formaldehydgas- und Wasserdampfentwicklung stattfindet. —

Die entwickelten Gase enthalten als wesentliche Bestandteile Formaldehyd mit größeren oder geringeren Mengen Sauerstoff aus dem bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffsuperoxyd und geringen Mengen Wasserstoff. Wichtig ist, daß gleichzeitig Wasserdampf in zur Übersättigung der Luft genügender Menge entwickelt wird, da dessen Gegenwart zur Ermöglichung der desinfizierenden Wirkung der Dämpfe erforderlich ist.

Kn. [R. 3980.]

**Verfahren zur Herstellung von Halogenalkyloxy-carbonsäuren der aromatischen Reihe.** (Nr. 213 593. Kl. 12q. Vom 22./1. 1908 ab. [Heyden].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Halogenalkyloxymonocarbonsäuren der aromatischen Reihe, darin bestehend, daß man Halogenalkyläther der Kresole der allgemeinen Formel



(R bedeutet einen Alkylrest) der Einwirkung solcher Oxydationsmittel unterwirft, welche Toluol zu Benzoesäure oxydieren. —

Bromalkyloxy-carbonsäuren sind bisher durch Behandeln von Oxy-carbonsäuren mit großem Überschuß von Dihalogenkohlenwasserstoffen in Form ihrer Ester, Amide usw. erhalten worden. Durch vorliegendes Verfahren wird dieser Umweg vermieden. Die Halogenalkyloxyseitenkette wird da-

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 702 (1908). Früheres Zusatzpatent 209 345.

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 181 509.

bei nicht angegriffen. Die Produkte sollen zur Herstellung von Arzneimitteln dienen.

*Kn.* [R. 3084.]

**Verfahren zur Darstellung des n-Propylesters der p-Aminobenzoesäure.** (Nr. 213 459. Kl. 12q. Vom 25./3. 1908 ab. Franz Fritzsche & Co. in Hamburg.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung des n-Propylesters der p-Aminobenzoesäure, darin bestehend, daß man entweder p-Aminobenzoesäure mit n-Propylalkohol verestert oder den p-Nitrobenzoesäure-n-propylester reduziert. —

Durch die Einführung des n-Propylrestes an Stelle des Methyl- oder Äthylrestes wird die anästhesierende Wirkung der Ester erhöht, während noch höher molekulare Ester keine Steigerung mehr zeigen, sondern nur giftiger sind. Auch hydroaromatische oder aromatische Reste von Alkoholen oder Phenolen, die selbst anästhesierende Eigenschaften haben, steigern die Wirkung nicht.

*Kn.* [R. 3096.]

**Verfahren zur Herstellung von Trichloracetylsalicylsäure.** (Nr. 213 591. Kl. 12q. Vom 16./1. 1908 ab. [Heyden].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Trichloracetylsalicylsäure



darin bestehend, daß man Salicylsäure oder deren Salze mit Trichloracetylhalogenid oder -anhydrid oder Gemischen, aus denen sich intermediär diese Halogenide oder Anhydride bilden können, mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, wie tertiären Basen, behandelt. —

Bei der Chlorierung von acetylierten Salicylsäuren tritt ein Teil des Chlors in den Benzolkern ein, was durch vorliegendes Verfahren vermieden wird. Das Produkt soll therapeutische Verwendung finden, wozu es, weil geschmacklos, besonders geeignet ist, im Gegensatz zu der sauer schmeckenden Monochloracetylsalicylsäure.

*Kn.* [R. 3087.]

**Verfahren zur Herstellung von Lösungen wasserunlöslicher organischer Arsinsäuren und ihrer wasserunlöslichen Salze.** (Nr. 213 394. Kl. 30h. Vom 6./5. 1908 ab. Dr. Paul Wolf in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Lösungen wasserunlöslicher organischer Arsinsäuren und ihrer wasserunlöslichen Salze, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Glycerin verwendet wird. —

Die Löslichkeit der Salze in Glycerin war nicht vorauszusehen, weil sie in den einwertigen Alkoholen und sonstigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Lösungen in Glycerin ermöglichen die therapeutische Verwendung der genannten Produkte, die zum Teil wegen ihrer Zusammensetzung besonders wertvoll sind, insbesondere die Quecksilbersalze und die Alkaloidverbindungen.

*Kn.* [R. 3100.]

**Verfahren zur Darstellung von Oxyarylsarsoxyden.** (Nr. 213 594. Kl. 12q. Vom 5./2. 1908 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Oxyarylsarsoxyden, darin bestehend, daß man Oxyarylsarsoxyden mit schwachen Reduktionsmitteln, wie schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure,

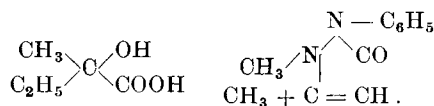
Phenylhydrazin, Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid, behandelt. —

In den Oxyarylsarsoxyden sind die biologischen Wirkungen gegenüber denjenigen der Oxyarylsarsoxyden wesentlich gesteigert, so daß sie auf die Trypanosomen unter Bedingungen einwirken, bei denen die Oxyphenylarsinsäure keine Wirkung erkennen läßt. Die Produkte sind außerdem von technischer Bedeutung, weil man durch weitere Reduktion leicht die entsprechenden Arsenophenole erhalten kann.

*Kn.* [R. 3088.]

**E. Winzheimer. Astrolin, ein neues Migränepulver.** (Apothekerztg. 24, 610—611. 18./8. 1909. Berlin.)

Astrolin, ein neues Migränepulver der Firma J. D. Riedel, ist seiner chemischen Natur nach methyläthylglykolsaures Antipyrin (Pyrazolonum phenyldimethylicum methyläthylglycolicum). Bruttoformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$  oder  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3 - \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , die aufgelöste:



Astrolin enthält demnach neben 38,56% Methyläthylglykolsäure 61,44% Phenyldimethylpyrazolin, also etwa ebensoviel wie das Salipyrin. Hinsichtlich der Ausführungen über die Darstellung, Eigenschaften, Identitätsreaktionen, Prüfung auf Reinheit, Dosierung des Astrolins und den Nachweis, daß Astrolin eine einheitliche Verbindung ist, sei auf das Original verwiesen. Zum Schluß nennt Verf. noch folgende Verbindungen der Methyläthylglykolsäure und ihres niederen Homologen, der Dimethylglykolsäure: Dimethylglykolsäureanilid: Platten vom F. 132—133°; Dimethylglykolsäure-p-phenetidid: Prismen vom F. 151—152°; Methyläthylglykolsäureanilid: Krystallflitter vom F. 112,5°; Methyläthylglykolsäure-p-phenetidid: Schüppchen vom F. 101°. Diese Verbindungen entstehen durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten auf 150—200° und Kristallisation aus warmem Benzol oder Spiritus.

*Fr.* [R. 2886.]

**H. Frerichs. Über die Bestimmung des Morphin gehaltes im Opium, Opiumextrakt und Opiumtinktur.** (Apothekerztg. 24, 592—594. 18./8. 1909. Braunschweig.)

Auf Grund eigener Versuche empfiehlt Verf., in das neue Deutsche Arzneibuch zur Bestimmung des Morphingehaltes von Opium das abgekürzte Helfenberger Verfahren aufzunehmen, unter Anwendung von 5 g Ammoniakflüssigkeit (17 + 83) zur Ausfällung des Morphins und von äthergesättigtem Wasser zum Auswaschen des Morphins. — Zur Einstellung des Opiums auf einen bestimmten Morphingehalt schreibt das D. A.-B. IV. die Verwendung eines Opiums mit geringerem Morphin gehalt vor. An Stelle dieses Mittels empfiehlt Verf. Stärke wie auch eine Mischung aus 60 Teilen Milchsücker und 40 Teilen Stärke. Er hält es ferner für zweckmäßig, den Morphingehalt für Opium nicht genau auf 10% — Brüsseler Abmachung — sondern etwa auf 10—10,2% zu normieren. — Auch für Extractum Opii bewährte sich die abgekürzte Helfenberger Methode. Die Einstellung des Opiumextraktes auf 20% hat durch Zusatz einer

entsprechenden Menge Milchzucker zu geschehen. Für die Bestimmung des Morphingehaltes der Tinctura Opii simplex ist ein stärkeres Eindampfen als von 50 g Tinktur auf 15 g nicht erforderlich.

Fr. [R. 2885.]

**A. Labat. Neue Reaktionen des Hydrastins, Hydrastinins und des Narkotins.** (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 742—743 [1909]. Bordeaux.)

Hydrastin, Hydrastinin und Narkotin sind imstande, sich mit gewissen Phenolen in starker schwefelsaurer Lösung zu farbigen Körpern zu verbinden. Die Reaktionen ermöglichen einen empfindlichen Nachweis für diese drei Alkaloide. Am feinsten sind sie mit Gallussäure. Neben dem praktischen Zwecke sind die Reaktionen auch deshalb von Wert, weil von ihnen aus auf eine Analogie in der Konstitution der Alkaloide geschlossen werden kann.

B. [R. 2905.]

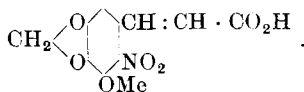
**A. Labat. Neue Reaktionen der Opiansäure und ihre Anwendungen zum Nachweis des Hydrastins und des Narkotins.** (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 743—745 [1909].)

Hydrastin und Narkotin geben durch Oxydation mit Permanganat nicht unbeträchtliche Mengen Opiansäure. Diese Säure verbindet sich mit gewissen Phenolen in Gegenwart von Schwefelsäure und liefert dabei farbige Verbindungen, deren Bildung zur Identifizierung der beiden Alkaloide, Hydrastin und Narkotin, dienen kann. Verf. beschreibt mehrere für diesen Zweck geeignete Reaktionen unter Anwendung von Gallussäure, Guajacol,  $\alpha$ -Naphthol, Kodein,  $\beta$ -Methylnaphthol.

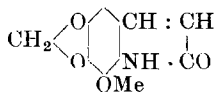
B. [R. 2894.]

**A. H. Salway. Zur Synthese von Cotarninverbindungen.** (J. Am. Chem. Soc. 95 und 96, 1204 bis 1220. Juni 1909. Chem. Research Laboratories, London.)

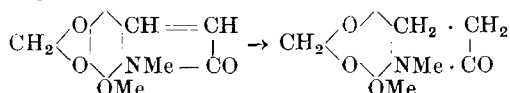
Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es den Verf., die 2(6)-Nitro-3-methoxy-4 : 5-methylen-dioxyzimtsäure, vom Myristicinaldehyd ausgehend, darzustellen. Myristicinaldehyd wurde zu diesem Zwecke durch Nitrierung in 5-Nitro-1-methoxy-2 : 3-methylenedioxybenzol und Nitromyristicinaldehyd übergeführt, welcher letzterer mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid die 2(6)-Nitro-3-methoxy-4 : 5-methylenedioxyzimtsäure ergab:



Methyl-2(6)-nitro-3-methoxy-4 : 5-methylenedioxy-cinnamat wird durch Reduktion und in Gegenwart von Säuren in das 2-Keto-8(5)-methoxy-6 : 7-methylenedioxy-1 : 2-dihydrochinolin übergeführt:



Dieses Produkt, das bereits Verwandtschaft zum Cotarnin aufweist, wurde nun methyliert, entweder in einen O- oder N-Methyläther übergeführt und dann durch Reduktion der letzteren Verbindung in Oxyisocotarnin verwandelt:



Verff. sind auch im Begriff, sich mit der physiologischen Wirkung der erwähnten Substanzen zu beschäftigen.

K. Kautzsch. [R. 2769.]

**H. A. D. Jowett und F. L. Pyman. Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei den Tropinen.** (J. Am. Chem. Soc. 95 und 96, 1020—1032. Juni 1909. Dartford, Kent.)

Verff. setzen ihre interessanten Untersuchungen (Trans. 89, 357 [1906]; 91, 92 [1907]) über die Beziehungen fort, welche zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei den Tropinen statthaben. Es wurden folgende Tropinderivate (nebst Salzen) dargestellt, näher beschrieben und untersucht:

Atroglyceryltropin,  
 $\alpha$ -Hydroxyl- $\beta$ -phenylpropionyltropin,  
 $\alpha$ -Hydroxyl- $\beta$ -2-pyridylpropionyltropin,  
Phenylchloracetyltropin,  
Phenylaminoacetyltropin,  
Fumaroyltropin,  
Tartryltropin,  
Phenylcarbamotropin,  
Benzoyltropin,  
Phenylacetyltropin,  
Cinnamoyltropin,  
Phthaloyltropin, dann o-, m- und p-Hydroxylbenzoyltropin.

Auf die Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden. (Die neugezeitigten Ergebnisse über die betreffenden physiologischen Wirkungen sind in vorliegender Arbeit zunächst nur kurz angegeben.)

K. Kautzsch. [R. 2770.]

**Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, die therapeutisch wichtigen Bestandteile der Droge in ihrem ursprünglichen Mischungsverhältnis enthaltenden, von unwirksamen und schädlichen Stoffen befreiten Präparates aus Convallaria Majalis.** (Nr. 213 630. Kl. 30h. Vom 25./8. 1908 ab. Knoll & Co. in Ludwigs-hafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, die therapeutisch wichtigen Bestandteile der Droge in ihrem ursprünglichen Mischungsverhältnis enthaltenden, von unwirksamen und schädlichen Stoffen befreiten Präparates aus Convallaria Majalis, dadurch gekennzeichnet, daß der mittels hochprozentigen Alkohols gewonnene Auszug der Droge unmittelbar oder nach dem Einengen in Luftleere so lange mit Äther versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. —

Durch das Verfahren wird ein besonders reiner Extrakt erhalten, indem die Stoffe entfernt werden, die den Magen unnötig belästigen und die Haltbarkeit des Extraktes nachteilig beeinflussen.

Kn. [R. 3085.]

**Verfahren zur Herstellung von wirksamen Präparaten aus Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen.** (Nr. 213 393. Kl. 30h. Vom 10./7. 1908 ab. [Kalle].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von wirksamen Präparaten aus Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen, darin bestehend, daß man die auf Bouillon gezüchteten und darauf abfiltrierten Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen nach dem Trocknen fein zerreibt, sie hierauf in der Kulturflüssig-

keit bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und die so erhaltene Lösung von dem darin befindlichen Rückstand abfiltriert. —

Man hat zwar schon Tuberkelbacillenkulturen in ihrem eigenen Medium extrahiert, dabei wurde aber die Temperatur erhöht und die Bacillen vorher nicht pulverisiert, so daß man im Gegensatz zum vorliegenden Verfahren giftigere und dabei weniger wirksame Produkte erhielt. *Kn.* [R. 3099.]

**Verfahren zur Herstellung eines Schutz- und Heilmittels gegen Tuberkulose.** (Nr. 213 629. Kl. 30h. Vom 8./10. 1908 ab. Dr. William Zeuner in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines Schutz- und Heilmittels gegen Tuberkulose, dadurch gekennzeichnet, daß man Tuberkelbacillen mit einer Lösung von ölsaurem Natrium in geeigneten Schüttelvorrichtungen bei 37° tagelang schüttelt, hierauf die bacillenhaltige Flüssigkeit während etwa einer Stunde bei ungefähr 72° erhitzt, dann ausschleudert und filtriert. —

Es ist zwar bekannt, daß man mit schwachen Alkalien aus den Tuberkelbacillen Toxine extrahieren kann, doch konnten bisher unmittelbar gebrauchsfertige Produkte nicht erhalten werden, weil gleichzeitig in die Extrakte auch Giftstoffe übergangen. Diese Übelstände werden durch Verwendung des ölsauren Natriums und Einhaltung bestimmter Temperaturen vermieden. Ölsaures Natrium ist zwar ebenfalls bereits verwendet worden, aber nur in Verbindung mit Lecithin, wobei wiederum sehr giftige Produkte erhalten werden. *Kn.* [R. 3081.]

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

**R. Engeland. Zur Kenntnis der Bestandteile des Fleischextraktes.** (Berl. Berichte 42, 2457 bis 2462. 10./7. [8./6.] 1909. Marburg.)

Das Carnitin enthält eine Carboxylgruppe und eine dazu in  $\alpha$ -Stellung stehende Hydroxylgruppe. Es enthält einen Trimethylaminkern, gebunden an das in  $\gamma$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindliche C-Atom. Es ist also eine  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -trimethylaminobuttersäure von normaler Struktur. Dem Chlorid kommt die Formel



zu. Carnitin ist höchstwahrscheinlich mit Novain identisch. *C. Mai.* [R. 2940.]

**H. Fresenius. Über Schwankungen im Fettgehalt der Kuhmilch.** (Z. anal. Chem. 48, 559—567. 1909. Wiesbaden.)

Anlässlich einer seitens eines Untersuchungsamtes wegen nicht regulativmäßigen Fettgehaltes ausgesprochenen Beanstandung von Kuhmilch wurden in dem betr. Gut an zwei aufeinanderfolgenden Tagen von den vorhandenen 70 Kühen 304 Proben entnommen. Es zeigte sich, daß hiervon 101 Proben dem Regulativ, das 3% Fett verlangt, nicht entsprachen. 155 Proben entsprachen nicht bezüglich des spez. Gew. und 191 Proben bezüglich der Trockenmasse. (Hoffentlich verschwinden die ganz unhaltbaren Grenzzahlen bald aus den Milchregulativen. Ref.) *C. Mai.* [R. 2939.]

**H. Strunk. Über Trockenmilch.** (Veröffentl. a. d. Geb. d. Milit. Sanitätsw. 1909, 13—25.)

Die aus Vollmilch oder teilweise entrahmter Milch hergestellte Trockenmilch verliert ihren angenehmen Geschmack auch bei sachgemäßer Aufbewahrung so rasch, daß sie für militärische Zwecke nicht längere Zeit vorrätig gehalten werden kann; aus Magermilch hergestellte Trockenmilch hielt sich dagegen ein Jahr lang ohne merkliche Änderung des Wohlgeschmackes, wenn sie in luftdicht schließenden Gläsern aufbewahrt wurde. Bei Luftzutritt färbt sich die Trockenmilch gelb bis rötlich-gelb, und das Casein wurde innerhalb eines Jahres völlig unlöslich. Auf die Haltbarkeit der Trockenmilch war die teilweise Abstumpfung der Säure von günstigem Einfluß. Als Säureabstumpfungs-mittel waren in den untersuchten Proben nur Alkalicarbonate verwendet worden.

*C. Mai.* [R. 2936.]

**D. Giribaldo und A. Peluffo. Indirekte Bestimmung der Trockenmasse der Kuhmilch.** (Moniteur Scient. 23, [4] 489—499. August 1909. Montevideo.)

Es werden folgende Formeln aufgestellt:

1. Zur Berechnung der Trockenmasse (E) aus Dichte (D) und Fett (B):  $E = 282 (D-1) + 1,19 B$ .

2. Zur Berechnung der fettfreien Trockenmasse (P):  $P = 282 (D-1) + 0,19 B$ .

3. Zur Berechnung des Fettes:

$$B = 0,84 E - 237 (D-1).$$

4. Zur Berechnung der Dichte:

$$D = 1 + 0,003 546 E - 0,00422 B.$$

5. Zur Berechnung des Fettgehaltes der Trockenmasse (M):

$$M = 84 - \frac{23 700}{282 + 1,19 \frac{B}{(D-1)}}.$$

*C. Mai.* [R. 2947.]

**G. S. Fraps. Die Bestimmung von Baumwollsaat-schalen in Baumwollsaatmehl.** (J. Soc. Chem. Ind. 28, 590 [1909]. Neu-York.)

Das Mehl wird mit Äther extrahiert, hierauf mit Wasser und  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge ausgekocht. Der getrocknete unlösliche Rückstand wird gewogen. Die darin enthaltene Menge an Schalen läßt sich berechnen, wenn man die Gewichtsmengen unlöslichen Rückstandes von reinem Mehl und von Schalen kennt. *B.* [R. 2897.]

**H. Strunk. Über Kaffeeextrakte und Kaffeeaufgüsse.** (Veröffentl. a. d. Geb. d. Milit. Sanitätsw. 1909, 26—37.)

Es wurden eine Reihe von Kaffeeextrakten des Handels sowie Kaffeeaufgüsse aus Kaffee- und Gasthäusern usw. untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Der Coffeingehalt von 100 ccm der aus den Extrakten hergestellten Lösungen betrug 0,246—0,3068 g. Ersatzstoffe waren zur Herstellung der Extrakte nicht verwendet worden. Bei den Kaffeeaufgüssen schwankte der Coffeingehalt innerhalb weiter Grenzen. Die schwächsten enthielten im Mittel 0,0297, die stärksten 0,18% Coffein. Die unter dem Namen Mokka verabreichten Kaffeeaufgüsse waren um etwa  $\frac{1}{3}$  stärker. *C. Mai.* [R. 2938.]



## II. 3. Anorganisch-chemische Präparate u. Großindustrie (Mineralfarben).

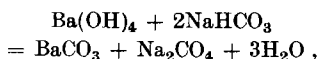
**H. H. Dains. Die indische Magnesitindustrie.** (J. Soc. Chem. Ind. 28, 503—505 [1909].)

Die hauptsächlichsten Vorkommen des Landes befinden sich in den „Kalkhügeln“, in der Nähe der Stadt Salem und nehmen mehr als 2000 acres Fläche ein. Das Mineral ist von hervorragender Qualität und enthält nur ganz besonders geringe Mengen von Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd, Aluminium. Der Gehalt an Magnesiumcarbonat beträgt 96—97% und kann bis zu 99% ansteigen. Das Material ist fast vollkommen weiß, sein spez. Gew. beträgt 3,0—3,6, seine Härte etwa 5. Beim Behandeln im elektrischen Ofen liefert der indische Magnesit ein krystallinisches Produkt vom spez. Gew. 3,08, von der Krystallform des natürlichen Magnesiumoxyds (Periklas). Es wird mit gutem Erfolg zum Anstrich und zur Verkleidung für elektrische Öfen verwendet. Die Brikettierung des gebrannten Materials geschieht nach verschiedenen einfachen Verfahren. Die Einführung des Magnesits in Indien ist noch im Anfangsstadium, doch bieten die guten Eigenschaften, wie auch die großen Mengen des Materials die besten Aussichten für eine erfolgreiche Industrie. *B. [R. 2899.]*

**Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen.** (Nr. 213 457. Kl. 12i. Vom 6./9. 1907 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Superoxyde oder Superoxyhydrate der Erdalkalien mit sauren Carbonaten oder Sulfaten von Alkalien in Wechselwirkung bringt. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Darstellung von Superoxydsalzen mußte entweder zuerst Wasserstoffsuperoxyd als solches dargestellt und z. B. auf Natriumcarbonat zur Einwirkung gebracht werden, oder man mußte festes oder flüssiges Kohlensäureanhydrid mit krystallisiertem Natrium-superoxydhydrat mischen, was wegen umständlicher Apparatur, Kohlensäureverlusten u. dgl. technisch nicht ausführbar war. Bei dem vorliegenden Verfahren erhält man dagegen in glatter Reaktion in wässriger Lösung mit billigen Ausgangsmaterialien die gewünschten Produkte, was nicht vorauszusehen war, da die Erdalkalisuperoxyde in Wasser fast unlöslich sind und außerdem zu erwarten war, daß die unlöslichen Carbonate oder Sulfate das Superoxyd umhüllen und die Reaktion unterbrechen würden. Letzteres tritt aber wegen des raschen Verlaufes der Reaktion nicht ein. Der Reaktionsverlauf ist beispielsweise folgender:



womit indessen nichts über die Konstitution der Produkte ausgesagt sein soll. *Kn. [R. 3076.]*

**Marcel Gulchard. Die Darstellung von reinem Jodsäureanhydrid.** (Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 722 bis 727 [1909].)

Die Ausbeute an Jodsäureanhydrid ist viel besser, wenn man das Jod statt mit rauchender Salpeter-

säure mit Salpetersäureanhydrid oxydiert. Der Vorgang wird folgendermaßen eingeleitet: In eine Retorte von 500 cem bringt man eine in der Kälte hergestellte Mischung von rauchender Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid. Der Hals der Retorte berührt den Boden einer Flasche, in welcher sich pulverisiertes Jod, das mit rauchender Salpetersäure befeuchtet ist, befindet. Man erwärmt den Inhalt der Retorte auf dem Wasserbad, zunächst bis 50° und steigert die Temperatur nach und nach bis 90°. Salpetersäureanhydrid wird dadurch in stetiger gleichmäßiger Reaktion gebildet und oxydiert das Jod in der Flasche zu Jodsäureanhydrid. *B. [R. 2902.]*

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

**A. F. Suter. Technische Bemerkungen über Lack.**

(The Oil and Colour Trades Journ. 40, 859.)

In drei Abschnitten, Geschichte und Ursprung des Lacks, Herstellung und Handel mit Lack und Verfälschungen desselben und deren Nachweis gibt Verf. eine Übersicht über das Wissenswerte dieses Produktes. — Schon im Sanscrit wird Lack erwähnt; man verstand darunter damals das Harz, aus welchem Schellack bereitet wird (*Butea frondosa* = „laksha-tarn“, Lackbaum). Die erste Untersuchung und Beschreibung des Lackes stammt von einem Arzte, *Garcio de Orto*. — Lack ist bekanntlich die Absonderung eines kleinen Insekts, *Tachardia lacca*, einer Wanzenart, zu welcher auch *Coccus cacti*, der Erzeuger der Cochenille und *Eriocerus pela*, welche eine Wachart produziert, gehören. Verf. verbreitet sich sehr eingehend über die Entwicklung und Lebensweise des Insekts, sowie über die Anatomie und Morphologie, worüber wir auf das Original verweisen. Verschiedene Wirtspflanzen werden ebenfalls besprochen. Das Sammeln des Lacks geschieht durch Eingeborene, wobei leider häufig sehr unökonomisch verfahren wird, indem fast alles Material abgenommen wird, so daß die junge Brut und die Larven mit vernichtet werden, was um so bedenklicher ist, da die Insekten außerdem noch verschiedene Feinde, vornehmlich unter den Vögeln haben. Das Sammeln geschieht meist in der Weise, daß die mit den Inkrustierungen überzogenen Zweige abgebrochen werden, bevor die jungen Larven geschwärmt haben. Der so gewonnene Lack enthält jedoch noch einen Farbstoff. Man hat versucht, den Lack erst nach dem Schwärmen zu gewinnen, besonders günstige Resultate hat man jedoch nicht erhalten. Der so gewonnene Rohlack wird an die Händler geliefert. In dem Produktionslande selbst geschieht dann gleich die weitere Verarbeitung, indem die lacktragenden Zweige (Stocklack) in Mühlen zerkleinert werden, wobei man drei Produkte erhält: 1. Die Bruchstücke der Zweige, die als Feuerungsmaterial verwendet werden, 2. feinen Staub, aus Lack und Schmutzteilen bestehend, und 3. gekörnten Lack, im Handel als „Körnerlack“ bekannt. Nur das letzte Produkt kommt in den Handel. Es wird 24 Stunden lang gewaschen, wobei dem Wasser verschiedene Chemikalien zugesetzt werden können, und dann

am Licht getrocknet, wobei es gleichzeitig etwas bleicht. Meist werden noch geringe Mengen von Auripigment, die ihm eine durchscheinende gelbe Farbe geben, und Kolophonium, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen, zugesetzt. Der Lack wird dann in großen Behältern nochmals geschmolzen und auf Tüchern oder Steinen zu dünnen Schichten ausgebreitet, die dann abgehoben werden und den bekannten Schellack darstellen. In modernen Anlagen werden diese ganzen Manipulationen durch Maschinen ausgeführt. — Verf. gibt sodann einige Verwendungszwecke des Lacks an, sowie verschiedene Verfahren, um Lack zu bleichen, ferner werden die gebräuchlichsten und besten Handelsmarken namhaft gemacht. — Im letzten Abschnitt, Verfälschungen und Nachweis derselben, werden einige der üblichen Untersuchungsmethoden besprochen.

*Salecker.* [R. 2689.]

## II. II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

Aus dem Aprilbericht der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse.

Der wissenschaftliche Teil des Berichtes bringt aus der Feder von M. Vèzes, Prof. a. d. Univ. Bordeaux, eine mit mehreren Abbildungen ausgestattete Abhandlung über die südwestfranzösische Harzindustrie und ihre Produkte, in der über die Art und Weise der Terpentinergewinnung aus den Bäumen (*Pinus maritima* Poir.) sowie die Einsammlung und Verarbeitung des Balsams auf Öl und Kolophonium berichtet wird. Verf. nimmt hierbei Bezug auf seine Arbeiten über die thermischen Beziehungen bei der Destillation des ternären Systems Wasser-Terpentinöl-Kolophonium, deren Berücksichtigung bei der Wärmebilanz des technischen Destillationsbetriebes von Bedeutung ist; des weiteren streift er seine Arbeiten über die Gewinnung reiner Harzsäuren aus dem Kolophonium und über die Bewertung der verschiedenen im Handel befindlichen Qualitäten Terpentinöl. Hierbei unterscheidet Vèzes zwischen „normalen“ und „anormalen Verunreinigungen“, und bezeichnet als erstere die schwerflüchtigen Anteile, die sich mehr oder weniger in jedem echten Terpentinöl finden; anormal sind Bestandteile wie Petroleum, Benzin u. dgl. Je nach dem Prozentgehalt an schwerflüchtigen Anteilen und nach der Säurezahl (Gramme KOH pro Liter Öl, die zur Neutralisation gegen Phenolphthalein erforderlich sind) unterscheidet Vèzes drei Qualitäten Terpentinöl, deren Grenzzahlen wie folgt sind: Öl I. Qual.: Verunreinigungen bis 2,5%, S. Z. bis 2,5; Öl II. Qual.: Verunreinigungen zwischen 2,5 und 3%, S. Z. 2,5—3,0; Öl III. Qual.: Verunreinigungen 3—5%, S. Z. 3,0—5,0. Öle mit höheren Zahlen werden als verfälscht angesehen.

Weiter bringt der Bericht Mitteilungen botanisch-geographischen Inhaltes über die beiden, wertvolle Riechstoffe produzierenden Blütenbäume *Michelia Champaca* L. und *Plumiera acutifolia* Poir. (deren Blüten beide farbig abgebildet sind) sowie über *Schinus molle* L. und die einzelnen, aus den Blättern oder den ganzen Zweigen dieser Anacardiaceen in Algier und Grasse destillierten Öle.

Die Untersuchung des im vorigen Bericht (vgl. diese Z. 22, 689 [1909]) erwähnten Grasser Pfefferminzöls führte zum Nachweis von Isovaleraldehyd, Isoamylalkohol, l-Pinen,  $\Delta^3$ -p-Menthen (?), l-Menthol (38% frei, 13,5% Menthylester), d-Menthon (6,4%); die Menge der bis 185° siedenden Anteile war etwa 6%.

Der Handelsteil des Berichtes bringt u. a. außer einer Reihe von Abbildungen, die die durch den Schneefall vom 10./2. d. J. in Grasse verursachten Baumschäden dartun, einen Artikel, der sich energisch gegen die von einigen Seiten beabsichtigte Einreihung der Rohmaterialien und Fertigprodukte der Riechstoffindustrie unter die vom „Weißen Kreuz“ geschützten Artikel wendet. Andere Aufsätze beschäftigen sich mit der Industrie der ätherischen Öle in Spanien und mit der Produktion und dem Handel mit Olivenöl; besonders wird die Bekämpfung der verschiedenen Schädlinge des Ölbaumes behandelt.

Zum Schluß bringt der Bericht, ähnlich wie der Schimmelsche, eine Besprechung der neueren Arbeiten auf dem Gebiet der ätherischen Öle.

*Rochussen.* [R. 2975.]

**Raymond F. Bacon. Philippinische Terpene und ätherische Öle. III.** (Philipp. Journal 4, A, 93 bis 132. März 1909.)

Verf. hat eine Reihe von ölhaltigen Pflanzestoffen, die möglicherweise kommerziell von Bedeutung sind, eingehend untersucht, und bei einigen von ihnen, wo hinreichend Material und sonstige Unterlagen zur Verfügung standen, Ertrags- und Ausbeutezahlen angegeben, die bei eventuell praktischer Verwertung zur Ölgewinnung als Grundlage dienen können.

**Manila-Elemi.** Die Herkunft dieses Produktes von *Canarium luzonicum* (Bl.) Merrill muß als sichergestellt gelten. Gegenüber Tschirch, der zwischen weichem, hartem und Tacamahac-Elemi unterscheidet, wird betont, daß Manila-Elemi in frischem Zustande stets weich ist und erst beim Stehen an Luft und Licht erhärtet. Es folgen Mitteilungen über Gewinnung, Ausbeuten und Handelsverhältnisse des Manila-Elemis. Aus etwa 100 Proben verschiedener örtlicher Herkunft wurde durch mehrmals wiederholte Vakuumdestillation die Terpenfraktion des Elemiöls isoliert und untersucht, wobei gefunden wurde, daß die Muster eines Bezirkes fast ausschließlich *phellandrenhaltige* Fraktionen gaben, nur ganz vereinzelt *Limonen*; andere Bezirke wiederum lieferten überwiegend *limonenhaltige* Balsame neben wenigen  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -*phellandrenhaltigen* Mustern. Andere Sorten hingegen gaben *pinenhaltige* Öle. Die einzelnen Terpene wurden durch Konstanten und Derivate charakterisiert. Das nach dem Abdestillieren der Terpenanteile zurückbleibende Elemi läßt sich, mit Kopal zusammen verarbeitet, sehr wahrscheinlich als Firnis verwenden. Bei der trockenen Destillation lieferte der Rückstand ein augenscheinlich brauchbares Harzöl.

**Lemongrasöl.** Dieses Öl liefernde Grasart, wahrscheinlich *Andropogon citratus* D. C., kommt überall auf den Inseln vor, wird aber nur wenig angebaut, was auch unter den gegenwärtigen Marktverhältnissen nicht zu empfehlen sei. Die Ölausbeute betrug 0,2%; die Eigenschaften

des Öls waren:  $D_4^{30}$  0,884—0,894,  $n_D^{30}$  + 2,1 bis + 7,76°,  $n_D^{30}$  1,4765—1,4812, Citralgehalt 77—79%, Schimmels Test haltend. Pro Hektar wird eine Ölausbeute von 240—300 kg berechnet.

**Cinnammonium mercadoi** Vid. Die Rinde dieser Lauracee gab nach dem Mahlen ein sassafrasartig riechendes Öl (1,04%), das keine Spur Aldehyd enthält und sich im wesentlichen aus Safrol zusammensetzte, da bei der Oxydation Piperonal und Piperonylsäure entstanden. Ob der echte Zimtbaum auf den Inseln vorkommt, wie verschiedentlich behauptet wird, soll noch ermittelt werden.

**Petroleumnüsse.** Mit diesem Namen werden ihres Geruches und ihrer leichten Brennbarkeit halber die frischen Früchte von *Pittosporum resiniferum* Hemsl. benannt. Die Untersuchung des aus den Früchten durch Pressen oder durch Destillation gewonnenen Öls ergab die Anwesenheit von Heptan und eines Dihydroterpens. Eine andere Spezies, *P. pentandrum*, enthält in ihren Früchten als flüchtigen Körper nur das Terpen, kein Heptan.

**Vetiveröl.** Das Vetivergras kommt auf den Inseln reichlich vor; durch Destillation der zerquetschten frischen Wurzeln wurden 1,09% hellgelbes, stark und angenehm riechendes Öl erhalten. Die Wurzeln, die bisher nicht ausgeführt zu werden scheinen, könnten entweder im Inland auf Öl verarbeitet oder aber exportiert werden. Die Untersuchung des Öls führte zum Nachweis einer veresterten Säure  $C_{15}H_{24}O_2$ , während bisher eine solche der Formel  $C_{15}H_{24}O_4$  nachgewiesen worden war. In einer Ölprobe wurde nach Verseifung außerdem viel Benzoesäure aufgefunden. Daß der Vetivergeruch auf die Anwesenheit eines Esters ersterer Säure zurückzuführen ist, wie bisher angenommen wurde, konnte nicht bestätigt werden, da das verseifte Öl noch stark nach Vetiver roch.

**Balaocharz.** In dem Öl dieses von *Dipterocarpus grandiflorus* stammenden Balsams wurde außer kristallinischen Säuren ein Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften isoliert: Siedepunkt 261 bis 262,4° bzw. 118—119°/8 mm,  $D_4^{30}$  0,9104,  $n_D^{30}$  + 116,4°,  $n_D^{30}$  1,4956, Mol.-Refr. gef. 65,9, ber. f.  $C_{15}H_{24}$  66,15. Das Sesquiterpen war also bicyclisch und doppelt ungesättigt. Feste Derivate oder Oxydationsprodukte wurden nicht erhalten; im Licht ging die Drehung des Körpers nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren auf + 101,2° herunter.

**Öl von *Blumea balsamifera* D. C.** Die Stammpflanze dieses Öls kommt reichlich auf den Inseln vor und lieferte zwischen 0,1 und 0,4% Öl, das aus fast reinem l-Borneol bestand. Pro Hektar sollen 50—200 kg Öl zu gewinnen sein, dessen Wert  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  des Campherpreises sein dürfte; doch stehen der Verarbeitung der Pflanze wohl die hohen Löhne auf den Inseln entgegen.

**Ylang-Ylangöl.** Die in der früheren Arbeit (vgl. diese Z. 21, 2332 [1908]) aufgestellten Konstanten für erst- und für zweitklassige Öle haben sich, wie an über 50 neuen Ölen gezeigt wird, bestätigt. Es wurde mit Erfolg versucht, durch Extraktion der Blüten mit Petroläther Ylangöl zu gewinnen; Ausbeute 0,7—1,0% an sehr dunklem, harzreichem Öl mit den Konstanten

$D_4^{30}$  0,940,  $n_D^{30}$  1,4920, E. Z. 135, E. Z. nach Acetylieren 208. Dem Extraktöl wird der Vorzug zugeschrieben, synthetisch nicht nachbildbar zu sein, da es besonders wohlriechende, beim Erwärmen zerstörbare Verbindungen enthält. Beim Schütteln mit Wasser schieden sich die Harze ab, die den charakteristischen Blütengeruch hatten; gleichzeitig wies das Öl den Geruch des p-Kresolmethyläthers auf.

Sonstige Mitteilungen betreffen Destillate oder Extrakte aus *Lantana camara* L., *Hyptis suaveolens* Poir., *Clausena anisum-olens* (Bl.) Merrill, *Michelia Champaca* und *M. longifolia*, *Plumiera acutifolia* Poir., *Curcuma zedoaria* Rosc. (Zitwerwurzel) und einer unbekannten Fagaraart. *Rochussen*. [R. 2974.]

**O. Tunmann.** Über die Ursache der Vanillinsalzsäurereaktion des Camphers. (Schweiz. Wochenschrift 47, 517—519. 21./8. 1909. Zürich.)

Die Vanillinsalzsäurereaktion benutzt Bohrisch zur Unterscheidung künstlichen Camphers von natürlichem. Mit letzterem tritt beim Erwärmen eine blaugrüne Färbung auf, mit ersterem nicht. Nach Verf. wird diese Reaktion nicht durch das Campheröl und den Campher, sondern durch bei der Sublimation mitgerissene Stoffe, die den Phloroglykannoiden nahestehen, hervorgerufen.

Fr. [R. 2884.]

**Ernst Deussen.** Über die quantitative Bestimmung des Camphers im officinellen Campherspiritus. (Ar. d. Pharmacie 247, 307—313. 31./7. 1909. Leipzig, Univ.-Lab. f. angew. Chem.)

Zur Prüfung des officinellen Campherspiritus schreibt das D. A. B. IV vor: Fällbarkeit des Camphers durch Wasser in Form von Flocken;  $D^{30}$  0,885 bis 0,889; Ermittlung des vorgeschriebenen Camphergehaltes (10%) in der Weise, daß aus 10 g bei 15° durch Zusatz von 4,6—5,3 ccm Wasser eine dauernde Ausscheidung des Camphers erfolgt. Abgesehen davon, daß durch einen größeren oder geringeren Wassergehalt des verwendeten Spiritus (Vorschrift: 90—91,2 Vol.-%) die Menge des zur Fällung erforderlichen Wassers nach oben oder unten schwanken und demnach scheinbar weniger oder mehr Campher in der Probe vertauschen kann, nimmt das D. A. B. in seiner Prüfungsvorschrift keine Rücksicht darauf, ob natürlicher Japancampher oder synthetisches Produkt zur Anfertigung des Spir. camph. verwendet wurde, was durch eine polarimetrische Bestimmung festgestellt werden könnte. Während der Japancampher optisch rechtsdrehend ist, und die officinelle Lösung im 2 dm-Rohr + 6° 54' dreht, ist der vielfach zu Spir. camph. benutzte synthetische Campher optisch inaktiv. Für Fälle, in denen ein Polarimeter nicht zur Verfügung steht, wird empfohlen, den aus 5,00 g (genau gewogen) der Probe mit 20,0 g einer kaltgesättigten Ammoniumsulfatlösung + 30,0 g kaltem Wasser unter ganz bestimmten Kautelen (siehe Original) ausgefällt und nach dem Trocknen (Verlust ca. 4—6%) gewogenen Campher im Schimmel'schen Acetylierungskölbechen mit verdünnter Salpetersäure (24 ccm Säure, D. 1,42, und 16 ccm Wasser zur Camphersäure zu oxydieren und deren F. zu bestimmen. Die durch das Na-Salz gereinigte und aus Wasser umkristallisierte rechtsdrehende Säure aus Japancampher schmilzt bei 186—187°, die inaktive Säure aus synthetischem

Campher hat F. 204 oder 205°. In einer Tabelle werden die Ergebnisse der Prüfung von 24 Handelsmustern von Campherspiritus (Drehungswinkel, Farbe, zur Ausfällung benötigte Menge Wasser nach D. A. B., D., Geruch beim Verdampfen, Menge des nach dem Ammoniumsulfatverfahren ausgefällten Camphers) zusammengestellt, aus der hervorgeht, daß 6 Proben so gut wie ausschließlich aus synthetischem Campher bestanden. *Rochussen.*

**Verfahren zur Darstellung von Isorneol aus Camphen.** (Nr. 212 893. Kl. 12o. Vom 20./12. 1906 ab. Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H. in Düsseldorf.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Isorneol aus Camphen, dadurch gekennzeichnet, daß man Camphen bei Gegenwart von Wasser und einem Camphen lösenden, mit Wasser mischbaren Verdünnungsmittel mit einem Kondensationsmittel erwärmt. —

Die Darstellung des Isorneols aus Camphen ist bisher technisch nur auf dem Umwege über die Ester ausführbar gewesen, während beim Erhitzen von Camphen mit verdünnten Säuren (Liebig's Ann. **200**, 354 ff., 1900) nur geringe Mengen Isorneol entstanden. Nach vorliegendem Verfahren verläuft die Reaktion mit technisch ausreichender Ausbeute. *Kn.* [R. 3095.]

**Verfahren zur Darstellung von Borneol und Isorneol aus Campher.** (Nr. 213 154. Kl. 12o. Vom 21./12. 1907 ab. [Schering].)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Borneol und Isorneol aus Campher, dadurch gekennzeichnet, daß man Campher und Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei unterhalb 170° liegenden Temperaturen aufeinander einwirken läßt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man fein verteiltes Kobalt oder Kupfer an Stelle von Nickel bei geeigneten Temperaturen anwendet. —

Während die Reduktion von Ketonen durch Überleiten ihrer Dämpfe zusammen mit Wasser-

stoff über pulverförmige Metalle bei den üblichen Temperaturen (170—180°) bei ihrer Anwendung auf Campher keine Resultate ergibt (Mailhé, Chem.-Ztg. 1907, 1117), ist die Reduktion nach vorliegendem Verfahren bei niedrigeren Temperaturen durchführbar. Überwiegend entsteht Borneol. *Kn.* [R. 3037.]

**Verfahren zur Reinigung und Entwässerung von Terpinöl für die Darstellung von Campher.** (Nr. 211 799. Kl. 12o. Vom 14./5. 1908 ab. Dr. Geza Austerweil in Neuilly b. Paris.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Reinigung und Entwässerung von Terpinöl für die Darstellung von Campher, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpinöl über metallischem Calcium destilliert wird. —

Das bisher zur Entwässerung verwendete Natrium hat den Nachteil, daß sich schnell eine anhaftende Oxydschicht bildet, die den Zutritt des Öls zum Metall verhindert. Dies fällt beim Calcium weg, da das sich bildende Calciumhydroxyd spröde ist, leicht abspringt und selbst wasserentziehend wirkt. Ferner ist das Calcium weniger feuergefährlich und läßt sich leichter in feinverteilte Form bringen. Endlich ist auch die Ausbeute an Pinenhydrochlorid bei der Herstellung von Campher bei dem nach dem Verfahren behandelten Terpinöl größer. *Kn.* [R. 2431.]

**Ernest J. Parry. Verfälschtes Rosenöl.** (Chemist & Drugg. **75**, 292. 14./8. 1909.)

Allem Anschein nach hat die Verfälschung einen sehr großen Umfang angenommen. Der zur Regulierung des spez. Gew. beliebte Spirituszusatz ist wohl wegen seiner leichten Nachweisbarkeit dieses Jahr unterblieben, doch sprechen die Umstände für eine geschickte Verwendung von Geraniol und verwandten Körpern mit denselben physikalischen Eigenschaften. Zur Beurteilung eines Öls ist der Geraniolgehalt von Bedeutung, der bei reinen Ölen selten mehr als 75% beträgt, so daß ein höherer Gehalt den Verdacht einer Verfälschung rechtfertigt. Fünf als „garantiert rein“ verkaufte Öle waren sämtlich verfälscht und hatten die Konstanten:

	1	2	3	4	5
D <sub>30</sub> . . . . .	0,862	0,860	0,861	0,864	0,8595
$\alpha_D$ . . . . .	—2°	—2° 30'	—2° 30'	—2° 45'	—2° 20'
n <sub>D25</sub> . . . . .	1,4649	1,4660	1,4652	1,4670	1,4642
E. Z. . . . .	9	11	8	7,5	8,8
Gesamtalkohole, als Geraniol, % . . . .	79,5	79	81	82	80

Authentische Öle, deren Herkunft bis zur Blüte zurückverfolgt wurde, hatten die Konstanten (Chem. & Drugg. **75**, 186):

	1	2	3	4
D <sub>30</sub> . . . . .	0,8573	0,8570	0,8568	0,8570
$\alpha_D$ . . . . .	—2 30'	—2° 45'	—2° 40'	—3°
n <sub>D25</sub> . . . . .	1,4630	1,4629	1,4626	1,4628
n <sub>D25</sub> nach dem Waschen mit Wasser . . .	1,4638	1,4635	1,4630	1,4632
F. . . . .	22,5°	22°	22,5°	22,5°
Gesamtalkohole als Geraniol, % . . . .	68,5	70,5	69	71
Spiritus . . . . .	0	0	0	0

*Rochussen.* [R. 2971.]

**Frank X. Moerk. Die Verwendung der Zentrifuge bei der Untersuchung ätherischer Öle.** (Am. J. Pharm. **81**, 326—328. Juli 1909.)

Zur volumetrischen Bestimmung der Bestandteile

einzelner Öle (der Phenole bei Nelken-, Piment- und Thymianöl, des Zimtaldehyds bei Cassiaöl) wird ein genau gemessenes Ölvolument in einem Babcock'schen Milchzentrifugierkolben (dessen Teil-

lung auf Kubikzentimeter kalibriert worden ist) mit dem Lösungsmittel gemischt, umgeschüttelt, durch Nachfüllen das Ungelöste in den graduierten Kolbenhals gebracht und bis zur Klärung des unlöslichen Anteils (3—10 Min.) in einer Zentrifuge (800—1000 Touren p. M.) geschleudert. Bei den phenolhaltigen Ölen dient zur Lösung eine 10%ige Kalilauge, beim Cassiaöl, das vorher mit dem gleichen Volumen Terpentinöl zu verdünnen ist, eine warme Lösung von Natriumsulfit, die mit 36%iger Essigsäure angesäuert wird. Das Terpentinöl wird erst in einem blinden Versuch geprüft und die Differenz beider Volumzahlen in Rechnung gesetzt.

Rochussen. [R. 2972.]

## II. 17. Farbenchemie.

**G. T. Morgan und M. Alcock. Farbe und Konstitution von Diazoniumsalzen.** (J. chem. soc. 95, 1319—1329. Juli 1909. London.)

Zur Untersuchung kamen die Diazoniumsalze des Benzoyl-p-phenylendiamins und der as-Benzoyl-alkyl-p-phenylendiamine, deren Stabilität dem Vorhandensein der Gruppe  $C_6H_5.CO.NX$  ( $X = H, CH_3$  oder  $C_2H_5$ ) zuzuschreiben ist. Bei der Einwirkung von Natronlauge und Ammoniak wird die Hälfte des Diazostickstoffes abgespalten unter Bildung von Diazoxyden oder Diazoaminen.

pr. [R. 2932.]

**Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Fabrikation von Körperfarben geeigneten Monoazofarbstoffes.** (Nr. 213 499. Kl. 22a. Vom 4./8. 1907 ab. Karl Merz in Frankfurt a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Fabrikation von Körperfarben geeigneten Monoazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte 2-Naphthylamin-8-sulfosäure auf 2-Naphthol-3-carbonsäure einwirken läßt. —

Der Farbstoff liefert besonders in Form seines Bariumsalzes ein sehr feuriges, reines Blaurot von großer Lichtechtheit, während die Kombinationen anderer 2-Naphthylaminsulfosäuren mit 2-Naphthol-3-carbonsäure nicht brauchbar sind. Dieses verschiedene Verhalten beweist auch, daß ein Schluß von der Verwendbarkeit der Kombinationen sulfurierter Basen der Benzolreihe mit 2-Naphthol-3-carbonsäure zur Darstellung von Körperfarben (Patent 145 915) auf den vorliegenden Fall nicht ohne weiteres möglich war. Kn. [R. 3097.]

**Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azoxyfarbstoffen.** (Nr. 213 278. Kl. 22a. Vom 12./3. 1908 ab. [C].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azoxyfarbstoffen, darin bestehend, daß man die in saurer Lösung gebildeten Monoazofarbstoffe aus m- und p-Nitrodiazoverbindungen und 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt. —

Die erhaltenen Produkte sind besonders deshalb wertvoll, weil sie beim Nachbehandeln mit Diazoverbindungen, z. B. p-Nitrodiazobenzol, unter Vertiefung der Nuance rote Färbungen von hervorragender Waschechtheit und Chlorechtheit liefern. Hierdurch unterscheiden sie sich von den durch

Kupplung in alkalischer Lösung und Reduktion erhaltenen Farbstoffen nach Patent 169 732. Außerdem haben die Farbstoffe eine große Affinität zur Baumwollfaser, so daß im Gegensatz zu denen nach Patent 56 456 die Färbung im salzhaltigen Bade ohne Ätzalkalizusatz erfolgen kann.

Kn. [R. 3082.]

**Verfahren zur Darstellung chromierbarer schwarzer Farbstoffe.** (Nr. 213 498. Kl. 22a. Vom 19./7. 1908 ab. [C].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung chromierbarer schwarzer Farbstoffe, darin bestehend, daß man den Monoazofarbstoff aus 1,2-Diazonaphthol-4-sulfosäure und  $\alpha$ -Naphthol mit aromatischen Nitrosoverbindungen in saurer wässriger Lösung bzw. Suspension erhitzt. —

Die Natur der Reaktion ist noch nicht aufgeklärt, doch hängt ihr Eintreten von dem Vorhandensein einer unbesetzten Parastellung zu der Hydroxylgruppe im  $\alpha$ -Naphthol ab. Die mittels Nitroso- $\alpha$ - und - $\beta$ -Naphthol erhaltenen Farbstoffe ergeben auf Baumwolle beim Nachchromieren blau- bis grünschwache Nuancen von guten Echtheitseigenschaften, die Nitrosoverbindungen der Benzolreihe liefern mehr rötlich-schwarze Produkte.

Kn. [R. 3083.]

**Verfahren zur Herstellung von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen.** (Nr. 213 172. Kl. 22f. Vom 29./11. 1908 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Zusatz zum Patente 198 278 vom 6./1. 1907<sup>1)</sup>.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Herstellung von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen gemäß Patent 198 278, dadurch gekennzeichnet, daß in einem geeigneten Stadium des Verfahrens freie Farbbasen oder deren Salze zugesetzt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß den nach dem Hauptpatente hergestellten Farbstoffen aus basischen Farbstoffen in bekannter Weise hergestellte fettlösliche Farbstoffe zugemischt werden.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die Alkalisalze der Alizarinfarbstoffe mit den basischen Farbstoffen fällt und den erhaltenen Niederschlag mit den im Hauptpatent genannten Salzen der Fett- oder Harzsäuren mit oder ohne Gegenwart freier Fett- oder Harzsäuren zusammenmischt oder zusammenschmilzt. —

Während die Farbstoffe des Hauptpatentes zwar lichtecht sind, aber nicht die große Färbekraft und Brillanz der aus den basischen Farbstoffen erhältlichen fettlöslichen Farbstoffe zeigen, und letztere sehr wenig lichtecht sind, besitzen die vorliegenden Kombinationen sowohl hohe Färbekraft und Brillanz als auch große Lichtechtheit. Kn. [R. 3098.]

**Verfahren zur Darstellung von grauen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.** (Nr. 213 501. Kl. 22b. Vom 1./10. 1908 ab. [By].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von grauen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 1471 (1908).

bestehend, daß man auf die durch Nitrieren von  $\alpha$ - $\alpha$ -Anthrimiden erhältlichen Nitrokörper Reduktionsmittel einwirken läßt. —

Während aus dem orangefärbenden  $\alpha$ - $\beta$ -Dianthrimid durch Nitrieren und Reduzieren ein blaugrüner Küpenfarbstoff entsteht (Pat. 178 129), sind die Produkte des vorliegenden Verfahrens aus den nichtfärbenden  $\alpha$ - $\alpha$ -Dianthrimiden oder Trianthrimiden (z. B. aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinon und  $\alpha$ -Chloranthrachinon oder 1-5-Diaminoanthrachinon und zwei Mol.  $\alpha$ -Chloranthrachinon) echte graue Küpenfarbstoffe. *Kn.* [R. 3079.]

**Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen bis gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.** (Nr. 213 506. Kl. 22d. Vom 13./3. 1908 ab. [Basel]. Zusatz zum Patente 209 231 vom 19./12. 1907<sup>1</sup>.)

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 209 231, Kl. 22d, geschützten Verfahrens zur Darstellung von schwefelhaltigen orangefarbenen bis gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man hier diejenigen Schwefelungsprodukte, welche aus im Anthrachinonkern halogensubstituiertem Methylantrachinon, insbesondere 2-Methyl-3-chloranthrachinon vom F. 215°, erhalten werden, mit Hypochloriten behandelt. —

Man gelangt zu ähnlichen Produkten, wie wenn man nach dem Hauptpatent das in der Seitenkette halogensubstituierte 2-Methylantrachinon als Ausgangsmaterial benutzt. Von dem analogen Produkt aus 2-Methylantrachinon (Patent 175 629) unterscheidet sich das vorliegende durch reinere und rotstichigere Nuance. *Kn.* [R. 3075.]

**Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen roten Küpenfarbstoffen.** (Nr. 213 504. Kl. 22e. Vom 5./6. 1908 ab. [Basel]. Zusatz zum Patente 196 349 vom 27./4. 1907<sup>2</sup>.)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 196 349 geschützten Verfahrens zur Darstellung von halogenhaltigen roten Küpenfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt aus 3-Oxy(1)thionaphthen und Acenaphthenchinon hier in konzentriert schwefelsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Halogenen oder halogenabspaltenden Mitteln behandelt wird. —

Die Durchführbarkeit des Verfahrens in der Kälte war nicht zu erwarten, da bei dem Verfahren des Hauptpatentes sich zunächst ein dunkelgrünes Additionsprodukt bildet, das sich erst bei

höherer Temperatur unter gleichzeitiger Substitution wieder zersetzt. Das Verfahren liefert gegenüber demjenigen des Hauptpatentes Farbstoffe von klarer Nuance und ist glatter durchführbar. Außerdem ermöglicht es die Einführung anderer Halogene als Chlor. *Kn.* [R. 3093.]

**Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen.** (Nr. 213 505. Kl. 22e. Vom 12./5. 1908 ab. [Basel].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man halogensubstituierte Isatinderivate der Naphthalinreihe mit 3-Oxy-1-thionaphthen bzw. dessen Derivaten kondensiert. —

Während die bisher bekannten Kondensationsprodukte von Isatinen mit Oxythionaphthen rote, violette bis blaue Nuancen haben (Patente 190 292, 193 150, engl. Patent 6490/1907, Berl. Berichte 41, 773, 1908) liefern die vorliegenden Produkte auf Baumwolle aus der Küpe braunviolette, violettgraue, graue bis violett-schwarze Töne. Die Naphth-Isatine ergeben violette bis braunviolette Farbstoffe, ihre  $\alpha$ -Substitutionsprodukte violettgraue bis graue und schwarze Produkte. Die Färbungen haben gute Echtheitseigenschaften. *Kn.* [R. 3094.]

**Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern schwefelhaltiger Farbstoffe.** (Nr. 213 714. Kl. 12p. Vom 29./3. 1908 ab. [Kalle].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern schwefelhaltiger Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Dioxindol mit 3-Oxy-(1)-thionaphthenen, zweckmäßig in Gegenwart von kohlensaurer Alkalien, kondensiert. —

Statt der Oxythionaphthene können auch ihre 2-Carbonsäuren angewendet werden. Das Produkt aus Dioxindol und 3-Oxy-(1)-thionaphthen liefert eine gelbliche Küpe, die auf der Faser rote Färbungen ergibt. Die Produkte aus substituierten 3-Oxy-(1)-thionaphthenen haben sehr ähnliche Eigenschaften. *Kn.* [R. 3090.]

**Verfahren zur Herstellung halogenierter roter Thioindigofarbstoffe.** (Nr. 213 465. Kl. 22e. Vom 24./10. 1907 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung halogenierter roter Thioindigofarbstoffe, darin bestehend, daß man 6-6'-Dioxyäther des Thioindigos oder deren Leukoverbindungen mit Halogenen oder Halogen abgebenden Mitteln behandelt. —

Die erhaltenen Produkte sind reine rote, sehr echte Farbstoffe. Dies ist sowohl wegen der erhaltenen Nuance überraschend, da man hätte blaurote oder violette Farbstoffe erwarten können, als auch deswegen, weil ein Angriff der Alkoxygruppe zu erwarten gewesen wäre, wie er bei stärkerer Halogenierung auch tatsächlich eintritt. *Kn.* [R. 3078.]

<sup>1</sup>) Diese Z. 22, 991 (1909). Früheres Zusatzpatent 211 967.

<sup>2</sup>) Diese Z. 21, 1198 (1908). Früheres Zusatzpatent 198 510.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Ein- und Ausfuhr von Rohstoffen und Erzeugnissen der chemischen Industrie im deutschen Zollgebiete 1908 nach Werten<sup>1</sup>).** Nachdem die Einheitswerte festgestellt sind, berechnen sich die Wert-

summen des auswärtigen Handels Deutschlands i. J. 1908 wie folgt: Einfuhr 8 077 093 000 (1907: 9 003 305 000) M., Ausfuhr 6 481 453 000 (1907: 7 094 917 000) M. Auf die chemische Industrie entfallen i. J. 1908 (0 bedeutet weniger als 500 M):

<sup>1</sup>) Den Mengen nach vgl. diese Z. 22, 466—470.