

Referate.

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

K. Arndt. Zwei billige Vorrichtungen für quantitative Arbeiten. (Chem.-Ztg. 34, 73, 649. 21./6. 1910.) Überzählige Deckel von Porzellantiiegeln werden zweckmäßig nach Entfernen der Öse mit der Innenseite nach oben auf einem Drahtnetz als Heizplatte verwendet oder durch Eindrücken der Öse in die Oberseite einer Streichholzsschachtel als Ablegeplatte für heiße Tiegel u. dgl.

Fw. [R. 2496.]

L. Stuckert. Über die Lichtbrechung der Gase und ihre Verwendung zu analytischen Zwecken. (Z. f. Elektrochem. 16, 37—75 [1910].) Die Arbeit ist aus der Beschäftigung mit zwei optischen Instrumenten entstanden, dem Gasrefraktometer und dem Gasinterferometer (nach F. H a b e r bei Firma C a r l Z e i ß, Jena), die die Zusammensetzung von technischen Gasen und deren Änderungen bei Fabrikationsvorgängen zu verfolgen gestatten. Zur Eichung ist eine Kenntnis der absoluten Brechungsexponenten der in Betracht kommenden Gase und Gasmischungen erforderlich. Wegen der abweichenden Angaben in der Literatur war eine Neubestimmung einiger Werte erwünscht. Es wurde dies bei Kohlensäure, schwefliger Säure, Cyan und Äthylen ausgeführt. Weiter wurden dann noch Äthan und Acetylen in den Rahmen der Arbeit gezogen.

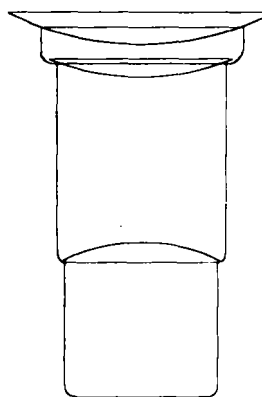
Kieser. [R. 2450.]

W. S. Kimley. Die Quecksilberkathode bei der Schnellelektrolyse. (J. Am. Chem. Soc. 32, 637 bis 641. [Okt. 1909.] Mai 1910. Buffalo.) In manchen Fällen ist Quecksilber als Kathode dem Platin vorzuziehen. So können einige Metalle mit Hilfe der Quecksilberkathode bestimmt werden, die auf Platin nicht quantitativ niedergeschlagen werden können oder auf Platin nicht haften. — Vf. hat ein starkes Rundkölbchen benutzt, in dessen Boden zur Stromzuführung ein Platindraht eingeschmolzen ist. Der Boden wird mit Quecksilber bedeckt. Die Elektrolyse wird unter Rotieren der Anode ausgeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wäscht man ohne Stromunterbrechung aus, entfernt das Wasser möglichst vollständig, trocknet mit Alkohol und Äther und wäscht nach Verjagen des Äthers. Für kleine Flüssigkeitsmengen kann man auch ein gewöhnliches geradwandiges Wägegglas verwenden. Die Stromzuführung geschieht durch einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht, der an der Wandung des Gläschens heruntergeführt wird. — Mit Hilfe der Quecksilberkathode hat Vf. Kupfer und Zink in einem Gemisch von Kupfer-, Blei-, Zink- und Zinnsalz bestimmt. Aus der von vornherein salpetersauren Lösung wurde das Kupfer als Amalgam, Blei gleichzeitig als Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Nach Eindampfen der Elektrolyten mit Schwefelsäure wurde das Zink aus ganz schwach schwefelsaurer Lösung als Amalgam bestimmt und

endlich aus dem zinkfreien Elektrolyten nach Alkalischmachen und Versetzen mit Schwefelnatrium und Ammoniumsulfat das Zinn in einer Platinschale ausgeschieden. Die Resultate waren sehr genau.

Wr. [R. 2260.]

W. C. Ferguson. Die Bestimmung von Kupfer in Blasen- und raffiniertem Kupfer. (J. Ind. Eng. Chem. 2, 187—195. [März] Mai 1910.) Von einem sorgfältig hergestellten Durchschnittemuster der betr. Partie (Bohrspäne) werden 80 g zur Analyse eingewogen und in einem genau kalibrierten 2 l-Meßkolben gelöst. Zur Lösung verwendet man ein Gemisch von 80 ccm Schwefelsäure (1,84), 200 ccm Salpetersäure (1,42) und 200 ccm Wasser. Zur Fällung des Silbers setzt man überschüssige Normal-



kochsalzlösung zu. Man erwärmt nun bei aufgesetztem Kühlrohr, bis sich alles bis auf einen geringen Rest gelöst hat und kocht dann eine Stunde lang. Man läßt eine halbe Stunde abkühlen, füllt dann mit Wasser annähernd auf, bringt durch Einstellen in Wasser genau auf Zimmertemperatur, füllt dann genau bis zur Marke auf und läßt absitzen. Je 50 ccm

dieser Lösung werden in einem Glaszylinder von 180 ccm Inhalt mit 5 ccm gesätt. Ammoniumnitratlösung versetzt, auf 125 ccm verdünnt und bei 0,33 Amp. pro qdm 20 Stunden lang elektrolysiert. Die Kathode ist ein Zylinder von Platinblech, die Anode ein Platindraht. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Metallniederschlag gewogen und der Elektrolyt mit Schwefelwasserstoff auf Kupfer geprüft. — Für die Kupferbestimmung in Reinkupfer löst man 5 g Bohrspäne in einem Gemisch von 10,5 ccm Salpetersäure, 4,5 ccm Schwefelsäure und 35 ccm Wasser auf dem Wasserbade in einem Gefäß von der obenstehend abgebildeten Form. Nach erfolgter Lösung verdünnt man auf 200 ccm, setzt 5 g Ammoniumnitrat zu und elektrolysiert ca. 22 Stunden bei 0,47 Amp. pro qdm. Die Kathode ist ein Platinzylinder, die Anode eine Platindrahtspirale.

Wr. [R. 2168.]

R. C. Benner. Eine Schnellmethode zur elektrolytischen Bestimmung von Kupfer in Erzen. (J. Ind. Eng. Chem. 2, 187—195. [März] Mai 1910.) Die Kupferfällung auf einer Netzkathode gestattet eine sehr viel höhere Stromstärke als bei Verwendung von Platinblech als Kathode und bedeutet somit eine große Zeitersparnis. Zur Ausführung löst man 0,5—1 g Erz, das keine störenden Elemente enthalten darf, in Salpetersäure oder Königswasser. Im letzteren Falle und bei Anwesenheit von Blei wird die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, bis zum Weggehen von Schwefelsäuredämpfen.

Den Überschuß der Säure neutralisiert man mit Ammoniak und gibt 3 ccm Salpetersäure zu. Hat man in Salpetersäure gelöst, so dampft man direkt auf 3 ccm ein. — Nun verdünnt man auf 75 ccm, filtriert und elektrolysiert bei 8–10 Amp. und 3–4 Volt unter Anwendung einer Netzkathode. Ist der Niederschlag dunkel, so löst man ihn auf (in Salpetersäure) und fällt nochmals. — Schlacken zieht man mit Salpetersäure aus, dampft die Lösung ein und behandelt mit Flußsäure und Schwefelsäure. Arsen, Antimon, Blei und Wismut müssen vor der Elektrolyse entfernt werden. Wr. [R. 2165.]

B. Spear, E. E. Wells und B. Dyer. Elektrolytische Bestimmung des Zinks. (J. Am. Chem. Soc. **32**, 530–533. [Febr.] April 1910.) In einer Veröffentlichung von Price (Chem. News **94**, 18 und **97**, 89) wurde seinerzeit behauptet, daß sämtliche elektrolytische Bestimmungsmethoden für Zink zu hohe Resultate geben. Um die Größe und die Ursache dieses Fehlers festzustellen, haben Vff. die Natriumacetatmethode, die Kaliumoxalatmethode und die Natrium- resp. Kaliumhydroxydmethode nachgeprüft und die Behauptung von Price bestätigt gefunden. Wr. [R. 2167.]

B. Spear. Über die Ursachen der zu hohen Resultate bei der elektrolytischen Zinkbestimmung. (J. Am. Chem. Soc. **32**, 533–538. [Februar] April 1910.) Die bei der Zinkelektrolyse erhaltenen zu hohen Resultate (vgl. das vorhergehende Ref.) werden dadurch erklärt, daß mit dem Zink Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd ausgeschieden wird. — Die elektrolytische Abscheidung von Zink wird um so schwieriger, je höher die Konzentration der OH-Ionen ist. Wr. [R. 2166.]

M. Dennstedt und Th. Klünder. Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, Graphit und Wolframmetall durch Verbrennung. (Chem.-Ztg. **34**, 485–486. Mai 1910. Hamburg.) Es ist den Vff. gelungen, den in den genannten Materialien enthaltenen Kohlenstoff vollständig zu verbrennen und damit zu bestimmen. Den Grund, weshalb dies den früheren Forschern nicht gelungen ist, finden wir darin, daß die Temperatur nicht hoch genug war. Das Verfahren ist der vereinfachten Elementaranalyse nachgebildet und erfordert der hohen Temperatur wegen Quarzröhren statt der gewöhnlichen Verbrennungsröhre. Die hohe Temperatur wird dadurch erreicht, daß man bei lebhaftem Sauerstoffstrom das Schiffchen im Quarzrohr mittels zweier Brenner so stark erhitzt, bis das Analysenmaterial zur hellen Rotglut kommt. Wr. [R. 2171.]

Fr. Kietzelber. Zur Analyse von Zinnlegierungen. (Österr. Chem.-Ztg. **13**, 146–147. Juni 1910. Wien.) Für Lagerweißmetalle und ähnliche Zinnlegierungen wird folgender Analysengang empfohlen: Die Legierung (1 g) wird in starker Salpetersäure gelöst. Sodann dampft man bis zur Trockne ein und erwärmt den Rückstand mit krystallisiertem Schwefelnatrium (25 g) bis zum Eintrocknen der Masse. Diese zieht man mit Wasser aus, filtriert und wäscht mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus. Zinn, Antimon und Arsen befinden sich in Lösung als Sulfometalle, während die Sulfide von Kupfer, Blei usw. auf dem Filter zurückbleiben. Letztere löst man in Salpetersäure und fällt das Blei als Sulfat, das Kupfer als Sulfid. Das Filtrat von Blei und Kupfer prüft man auf Eisen und Zink.

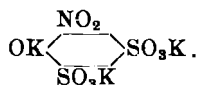
— Die Trennung von Zinn und Antimon beruht auf der verschiedenen Löslichkeit beider Sulfide in Salzsäure. Zu der die Sulfometalle enthaltenen Lösung gibt man das halbe Volumen konz. Salzsäure, läßt warm stehen und leitet dann bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein. Man läßt wieder warm stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist; alles Antimon ist nun ausgefallen, während das Zinn in Lösung gegangen ist. Man filtriert durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter und befreit den Niederschlag von geringen Mengen Zinn durch Auflösen in Bromsalzsäure und nochmalige Fällung (wie vorher beschrieben). Geringe Mengen Antimon löst man in Bromsalzsäure, dampft ein unter Zusatz von Salpetersäure, glüht und wägt als Sb_2O_4 . Ist die Antimonmenge größer, so bestimmt man sie durch Titration nach Kessler (Pogg. Ann. **118**, 17). Zu diesem Zweck löst man den Niederschlag in warmer Salzsäure, entfernt den absorbierten Schwefelwasserstoff durch Quecksilberchloridlösung und titriert mit Permanganatlösung bis zur Rotfärbung ($\text{Fe}_2 = \text{Sb}$). Das zinnhaltige Filtrat macht man erst ammoniakalisch, dann essigsauer und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Durch Behandlung mit Salpetersäure führt man das erhaltene Schwefelzinn in das Oxyd über, filtriert, glüht und wägt es als solches. Wr. [R. 2381.]

F. J. Metzger und M. Heidelberger. Die volumetrische Bestimmung von Cer im Cerit und Monazit. (J. Am. Chem. Soc. **32**, 642–644. [März] Mai 1910. Columbia.) 0,5 g Cerit werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen; die Schmelze nimmt man in Wasser (350 ccm) auf und säuert mit höchstens 5 ccm konz. Salzsäure an. Nun läßt man über Nacht stehen. Monazit wird durch sechsstündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter gelegentlichem Umrühren aufgeschlossen. Die Lösung gießt man in eiskaltes Wasser (350 ccm) und läßt über Nacht stehen. — Die Lösungen werden filtriert, zum Sieden gebracht und die seltenen Erden mit gesätt. Oxalsäurelösung ausgefällt. Man läßt wieder über Nacht stehen, filtriert die Oxalate ab und wäscht sie mit 1%iger Oxalsäurelösung aus. Die Weiterbehandlung der Oxalate geschieht am besten so, daß man sie mit heißem Wasser vom Filter herunterwäscht und durch Kochen mit Natronlauge in die Hydroxyde überführt. Diese filtriert man ab, wäscht sie mit heißem Wasser gut aus und löst sie mit verd. Schwefelsäure vom Filter herunter. Das Filtrat wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß im ganzen 20 g konz. Schwefelsäure in der Lösung sind, und zu 100 ccm verdünnt. Zu der Lösung gibt man 2 g Ammoniumsulfat und oxydiert durch Zusatz von 1 g Natriumbisulfat. Sodann reduziert man das Cerisalz mit überschüssigem Ferrosulfat und titriert den Überschuß mit Permanganat zurück. (Vgl. J. Am. Chem. Soc. **31**, 523.) Wr. [R. 2261.]

M. Dennstedt und F. Hassler. Das Bleisuperoxyd in der Elementaranalyse. (Berl. Berichte **43**, 1197–1200. 13./4. 1910. Hamburg.) H. Weil warnt vor der allgemeinen Anwendung des Bleisuperoxyds an Stelle reduzierter Kupferspiralen in der Elementaranalyse, da er meint, daß dasselbe Kohlensäure zentrigammweise zurückhält (Berl. Berichte **43**, 149). Nach den Erfahrungen der Vff. wirkt dagegen das Bleisuperoxyd für alle Zwecke

der Elementaranalyse so zuverlässig, als ob es gerade für diesen Zweck erschaffen wäre. Bei Temperaturen von etwa 100—350° nimmt Bleisuperoxyd keine Kohlensäure auf, unter 100° findet man geringe Spuren, welche aber wohl nur adsorbiert sind. Mennige, die durch Erhitzen von Bleisuperoxyd hergestellt wird, und Gemische von solcher Mennige und Bleisuperoxyd verhalten sich ebenso. Bei Verwendung von weniger als 10 g Bleisuperoxyd kann ein wesentlicher Fehler nur entstehen, wenn der Kohlenstoffgehalt sehr groß ist, oder wenn man versäumt, das Bleisuperoxyd vor der Verbrennung im Rohr mindestens eine halbe Stunde auf 250 bis 300° zu erhitzen. Die Abgabe merklicher, die Analyse störender Mengen von Kohlensäure ist daher nur erklärlich, wenn man große Mengen Bleisuperoxyd verwendet, also wenn man z. B. überflüssigerweise das ganze Rohr damit ausfüllt. Die Abspaltung kann natürlich je nach der Art des Erhitzens auch allmählich bei verschiedenen Verbrennungen erfolgen. *Mlr.* [R. 2722.]

E. M. Chamot und D. S. Pratt. Eine Studie über die Phenolsulfonsäuremethode zur Bestimmung von Nitraten in Wasser. Zweite Mitteilung: Die Zusammensetzung der gelben Verbindung. (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 630—637. [Febr.] Mai 1910.) Alkalische Nitratlösungen geben mit Phenolsulfonsäure eine gelbe Farbe; diese rührt von der Bildung des Trikaliumsalzes der Nitrophenoldisulfonsäure her. Das Salz hat die Konstitution



(Vgl. auch *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 922 und diese *Z.* **22**, 2199.) *Wr.* [R. 2262.]

W. D. Harkins. Die Marshsche Probe und Überspannung. Erste Mitteilung: Die quantitative Bestimmung von Arsen. (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 518 bis 530. [Mai 1909]. April 1910.) Zusatz von Zinn-, Cadmium-, Blei- oder Wismutsalzen zur Flüssigkeit im Marshschen Apparat macht das Zink „aktiv“, während durch Zusatz von Platin oder Eisen eine Abnahme der Reduktionswirkung hervorgerufen wird. Durch eines der oben genannten Salze wird diese schädliche Wirkung wieder aufgehoben. Diese verschiedene Wirkung der Metalle wird durch die jedem Metall zukommende „Überspannung“ verursacht, und zwar beeinträchtigen Metalle mit niedriger Überspannung (hierher gehören Kupfer, Kobalt, Nickel, Silber, Gold, Eisen, Platin und Palladium) die Reduktion im Marshschen Apparat, während Metalle mit hoher Überspannung (wie Zinn, Cadmium, Blei und Wismut) keine schädliche Wirkung haben, sondern aktivierend wirken. — Vf. erhielt bei Gegenwart von Eisen genaue Werte für Arsen, wenn er den Marshschen Apparat in einem Wasserbad auf 100° erhitze und während der Entwicklung arsenfreien Wasserstoff durch den Apparat leitete. Das arsenhaltige Gas tritt durch eine Kjeldahlsche Kugel und ein Chlorcalciumrohr in eine Rohr von Jenaer Glas, das in einem aus Ziegelsteinen gebauten Ofen erhitzt wird, und an dessen gekühltem Ende sich das Arsen absetzt. *Wr.* [R. 2163.]

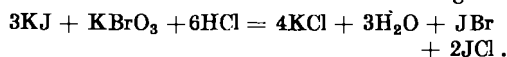
E. T. Allen und J. Johnston. Die genaue Bestimmung des Schwefels im Pyrit und Markasit.

(*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, 196—203. [März] Mai 1910. Washington.) Pyrit und Markasit erleiden durch das feine Zerreiben des Analysenmaterials nicht unbeträchtliche Oxydation zu schwefliger Säure mit Ferrosulfat. Man kann die Oxydation auf ca. 0,05% herunterbringen, wenn man das Material durch ein 20-Maschennetz siebt. Die so gewonnene Probe wird nach *Car i u s* aufgeschlossen, wodurch jeder Verlust an Schwefel ausgeschlossen wird. Das Eisen entfernt man durch (zweimalige) Ausfällung mit Soda, nicht mit Ammoniak, weil Ammoniumsalze bei der Fällung mit Chlorbarium größere Verluste an Schwefel bedingen als Natriumsalze. Bei der Fällung mit Chlorbarium ist zu beachten, daß die freie Säure nicht mehr als 2 ccm 20%ige Salzsäure betragen darf, und daß man die Chlorbariumlösung aus einer Pipette mit Capillarspitze einfließen lassen muß. Zum Schluß muß man drei Korrekturen anbringen, eine für die Löslichkeit des Barytniederschlags, eine für die Okklusion von Natriumsulfat und eine für Schwefelsäureverluste. Die Summe dieser Fehler macht jedoch nicht über 0,2% des Gesamtschwefels aus. *Wr.* [R. 2153.]

E. T. Allen und J. Johnston. Die genaue Bestimmung des Schwefels in löslichen Sulfaten. (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 588—617. [Febr.] Mai 1910. Washington.) Vf. haben die Fehlerquellen und die Größe der daraus entstehenden Fehler bei der Fällung von Bariumsulfat studiert. Auf Grund ihrer Versuche empfehlen sie folgende Analysenvorschrift: Die Sulfatlösung, deren Volumen ca. 350 ccm betragen soll, säuert man mit 2 ccm 2%iger Salzsäure an und erhitzt zum Sieden. Die Zugabe des Fällungsmittels soll für je 2 g Niederschlag etwa 4 Min. dauern und unter Umrühren vorgenommen werden. Hierbei läßt man die Chlorbariumlösung aus einer Bürette mit capillarer Ausflußöffnung zu laufen. Nach 18stündigem Stehen filtriert man ab und wäscht aus, bis 25 ccm der ablaufenden Flüssigkeit mit Silbernitrat eine kaum sichtbare Trübung geben. Das Filter verascht man mit dem Niederschlag recht langsam und vorsichtig und glüht dann bis zur Gewichtskonstanz. Nitrats dürfen nicht zugegen sein, ebensowenig größere Mengen von Chloriden und Ammoniumsalzen. Muß man aus irgend welchen Gründen von dieser Vorschrift abweichen, so ist der dadurch entstehende Fehler festzustellen und zu korrigieren. *Wr.* [R. 2169.]

Hans Rubricius. Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren. (*Stahl u. Eisen* **30**, 957. 8./6. 1910.) 0,25 g Stahlspäne werden mit 25 ccm Salpetersäure (D. = 1,2) in einem 200 ccm fassenden hohen Becherglase auf einem Asbestdrahtnetz über einem Bunsenbrenner erhitzt, die Lösung auf 12—15 ccm eingedampft, mit 10 ccm einer 1/10-n. AgNO₃-Lösung versetzt, mit Wasser verdünnt und in einen etwa 700 ccm fassenden Erlenmeyerkolben übergespült. In die kochende Lösung gibt man 10 ccm einer 10%igen Ammoniumpersulfatlösung, läßt noch 3—5 Minuten kochen und titriert das gebildete Permanganat mit einer Lösung, die durch Auflösen von 3 g As₂O₃ und 9 g NaHCO₃ in 8,4 l Wasser hergestellt und gegen eine Lösung von KMnO₄ von bekanntem Gehalte eingestellt worden ist. Der Endpunkt bei der Titration wird durch den Eintritt der deutlich grünen Färbung angezeigt. *Ditz.* [R. 2410.]

D. L. Randall. Die Reaktion zwischen Jodwasserstoffsäure und Bromsäure in Gegenwart von großen Mengen Salzsäure. (J. Am. Chem. Soc. **32**, 644—646. [März] Mai 1910. Durham.) Es wird nachgewiesen, daß Kaliumbromat ebenso wie das Kaliumjodat Kaliumjodid oxydiert (J. Am. Chem. Soc. **25**, 756); das Bromat hat sich als ein stärkeres Oxydationsmittel erwiesen, als das Jodat, indem das Brom selbst mit einem Atom Jod reagiert:



Man kann demnach leicht und rasch eine Jodidlösung durch Titrieren mit eingestellter Bromatlösung bestimmen, bei Gegenwart des doppelten Volumens Salzsäure: 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodkaliumlösung werden in einer 250 ccm fassenden Stöpselflasche mit 40 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Chloroform versetzt; sodann läßt man eingestellte Kaliumbromatlösung (5,5673 g im Liter) zulaufen, bis nach heftigem Schütteln das Chloroform seine rötliche Färbung verloren hat. *Wr.* [R. 2259.]

E. Pinerus Alvarez. Elektrolytische Trennung von Nickel und Kobalt. (Ann. Chim. anal. appl. **15**, 169—170. 15./5. 1910. Madrid.) Durch Zusatz von Cyankalium zu einer bei 0° mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von Nickel- und Kobaltsalzen bildet sich das gelbe (im trockenen Zustand grüne) Kobaltocyanickel Ni_2CoCy_6 . Nach zweistündiger Elektrolyse in der Kälte von 0,5 g dieser Verbindung gelöst in 100 ccm Wasser und 40 ccm Ammoniak unter Zusatz von 5 g Ammoniumsulfat bei 0,4 Amp. und 3,7—4 Volt schlägt sich das Nickel allein in glänzender Form nieder. Durch die Elektrolyse von 1 g derselben Verbindung in 100 ccm Wasser, 50 ccm Ammoniak und 10 g Ammoniumsulfat bei 50—60° mit 1—1,5 Amp. und 3,8 Volt werden in einer Stunde beide Metalle niedergeschlagen.

M. Sack. [R. 2232.]

Edmond Poppe. Die Oxydation organischer Substanzen durch Kalliumpermanganat. (Bil. Soc. Chim. Belg. **24**, 237—239. Mai 1910. Gent.) Man pflegt nach *Kubel und Tiemann* die Menge der in Wasser enthaltenen organischen Substanzen durch Multiplikation des Gewichts des zu ihrer Oxydation in saurer Lösung verbrauchten KMnO_4 mit 5 zu berechnen. Wie Versuche mit einigen Zuckerarten, organischen Säuren u. a. Stoffen aber zeigen, weicht die theoretisch berechnete Menge fast stets erheblich vom tatsächlichen Werte ab. Vf. ist bestrebt, eine den beobachteten Oxydationserscheinungen entsprechende Gleichung zu finden.

M. Sack. [R. 2230.]

I. 4. Agrikultur-Chemie.

P. Privat-Deschanel. Die Verbreitung des Guanos und der Phosphate im Stillen Ozean. (Génie civ. **57**, 47—50. Mai 1910.) Auf etwa 100 Inseln und Inselchen an der peruvianischen Küste lagern noch ca. 9 Mill. Tonnen Guano. Auf sonstigen Inseln beherbergt der Stille Ozean noch ca. 10 Mill. Tonnen Guano, dessen Ausbeutung kaum begonnen hat. Die meisten dieser Inseln sind in englischem Besitze. — Viel wichtiger als der Guano sind die Phosphate. Die Weltproduktion an Phosphaten betrug 1886 800 000 Tonnen und 1907 bereits 4 237 000 t. Den Haupt-

anteil der letzteren lieferten Amerika und Tunis, während die ozeanischen Inseln nur 300 000 t (1907) hervorbrachten. Im Stillen Ozean kommen Phosphate vornehmlich auf 11 Inseln vor. Die Gesamtmenge wird auf ca. 20 Mill. Tonnen geschätzt. Als Abnehmer kommt natürlich Europa nicht in Betracht, wohl aber Australien, Japan und Neuseeland. — Die Entstehungsweise dieser Phosphate ist noch nicht aufgeklärt. Sie finden sich fast ausschließlich auf Korallenkalk, und zwar immer auf solchen Inseln, die 30—50 m über den Meeresspiegel hervorragten (Launay, La Nature 1909) und innerhalb 20—25° zu beiden Seiten des Äquators liegen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß das trockene äquatoriale Klima dieser Inseln bei der Entstehung der Phosphate eine wesentliche Rolle gespielt hat.

Wr. [R. 2380.]

Großmann. Die frostschützende Wirkung von Kalnit und Carnallit. (Ern. Pflanz. **6**, 101—102. 15./5. 1910. Dresden.) Die Untersuchungen des Vf. hinsichtlich des Einflusses der Kalidüngungsmittel auf die Temperaturleitungsfähigkeit des Bodens haben zu der Feststellung geführt, daß durch die Kalisalze das Eindringen des Frostes in den Erdboden verlangsamt wird. Am wirksamsten erwies sich in dieser Beziehung Chlorkalium, doch wurde dieses wegen seines hohen Preises bei den späteren an reinem Sand als Versuchsmaterial angestellten Versuchen nicht in Betracht gezogen. Diese Versuche haben im wesentlichen ergeben, daß die Wirkung der Kalisalze als Frostschutzmittel eine indirekte ist, und zwar insofern, als durch die Kalisalze-Kopfdüngung die Feuchtigkeit in die oberen Schichten des Bodens gezogen wird, und so die neue feuchtigkeitsreiche Bodenschicht dem Eindringen des Frostes einen erheblich höheren Widerstand entgegengesetzt oder die Frostwirkung auf den Boden abschwächt. Dies ist allerdings nur der Fall, solange nicht die angewandte Kalimenge so stark ist, daß sie die Feuchtigkeit durch Verkrusten in sich bindet. Tritt dies ein, so wird die oberste Bodenschicht trockener, und das Eindringen des Frostes erfolgt wesentlich rascher als dann, wenn überhaupt kein Kali aufgestreut wurde. Die letzterwähnten Versuche wurden mit Carnallit und Kalnit angestellt und ergaben bei ersterem ein früheres Verkrusten als bei letzterem. Eine Reifbildung fand dort, wo Kalisalz gestreut war, nicht statt. Die Versuche an schwererem Boden fielen infolge der geringen Fröste nicht befriedigend aus.

Mllr. [R. 2462.]

Kalidüngung. Schwedische Versuche mit Phonolithmehl. (Ern. Pflanz. **6**, 104—106. 15./5. 1910.) Auf Grund der günstigen Resultate der *Wein* sehen Versuche mit Phonolithmehl wurden auch in Schweden Versuche mit diesem neuen Kaligesteinsmehl ausgeführt. Dieselben ergaben im Einklang mit sämtlichen bisherigen Felddüngungsversuchen mit Phonolithmehl, abgesehen von den *Wein* sehen Versuchen, daß von einer Gleichwertigkeit des Phonolithmehls gegenüber den Kalisalzen nicht die Rede sein kann. Nach den Beobachtungen von *Rhodin* (Meddelande Nr. **23** fran Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet) variiert der Kaligehalt beim Phonolithmehl außerordentlich. Bei der Wiesendüngung ergab die Phonolithmehl-anwendung ausnahmslos Verluste, wäh-

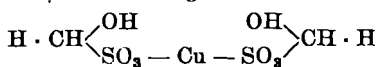
rend die Kalisalzanwendung rentierte. Bei Kartoffeln und Futterrüben gaben 900 kg Phonolithmehl nur die Hälfte des Gewinnes von 150 kg 37%igem Kalisalz und vermochten selbst nicht deren Rentabilität bei den Futterrüben zu erreichen. Bei den Kartoffeln wirkten erst 1500 kg Phonolithmehl etwas besser als 150 kg Kalisalz.

Mür. [R. 2461.]

Kalldüngung. Neue Beobachtungen von Prof. Dr. Hiltner-München über das Phonolithmehl. (Ern. Pflanz. 6, 127—128. 15./6. 1910.) In Heft 3 und 4 der Praktischen Blätter für Pflanzenbau und Pflanzenschutz veröffentlicht Prof. Hiltner die Ergebnisse eines Topfdüngungsversuches mit Phonolithmehl und knüpft daran Bemerkungen, in denen in der vielerörterten Phonolithfrage eine neue Richtung gewiesen wird, welche die Streitfrage über den Wert des im Phonolithmehl enthaltenen Kalis dadurch beseitigt, daß die Phonolithwirkung weniger auf Kaliwirkung als auf andere Eigenschaften zurückgeführt wird. Hinsichtlich der Kaliwirkung ergaben die Versuche in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Felddüngungsversuche und den Versuchen verschiedener anderer Forscher, daß von dem Phonolithkali etwa das in Salzsäure lösliche Drittel des Gesamtkalis wirksam ist. Nach Prof. Hiltners Ansicht sollte man künftig das Phonolith und ähnliche Gesteinsmehle nicht mehr ausschließlich als Kalidüngemittel anwenden, sondern sie so benutzen, daß ihre die Stickstoffsammlung im Boden fördernden Eigenschaften besonders zur Geltung kommen. Schließlich wird davor gewarnt, Phonolith in den Boden zu bringen, wenn sich in demselben größere Mengen von organischen Stoffen befinden, da sich dann leicht das Pflanzengift Schwefelwasserstoff bildet.

Mür. [R. 2463.]

Ph. Malvezin. Über ein neues Kupfersalz und seine Anwendung als Mittel gegen Infektionskrankheiten der Pflanzen. (Bil. Soc. Chim. 23, 1096 [1909].) Läßt man in eine Formalinlösung, die Kupferhydrat oder -carbonat enthält, Schwefligsäureanhydrid eintreten, so erhält man unter Ausscheidung von Kupferhydrat eine tiefblaue, sirupartige Flüssigkeit von D. = 1,677, die im Liter 150 g Cu enthält. Es ist eine Verbindung von folgender Zusammensetzung



entstanden, ein Dimethanalkupferdisulfid. Vf. schreibt diesem Körper besonders starke keimtötende Wirkung zu und empfiehlt seine Verwendung.

Nw. [R. 127.]

J. Paechtner. Abfallhefe als Viehfutter. (Wochenschr. f. Brauerei 27, 253—254. 28./5. 1910.) Die Verwertung der Abfallhefe als Viehfutter bietet nach den Ergebnissen der bisherigen wissenschaftlichen Untersuchungen sowie besonders nach einer Anzahl von Fütterungsergebnissen, welche in der Praxis mit Hefe erzielt worden sind, die besten Aussichten. Ob sich die Chancen der Rentabilität günstiger gestalten in Eigenbetrieb der Hefeerzeugungsstätten oder als Handelsware, ob frisch oder getrocknet, muß allerdings erst festgestellt werden. Nach Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern enthalten Hefe-

rückstände an verdaulichen Nährstoffen 42,7% Rohprotein, 1,1% Rohfett und 24,8% stickstofffreie Extraktstoffe. Ihr Gehalt an verdaulichem Eiweiß beträgt 40,5%, ihr Stärkewert pro Doppelzentner 65, C kg. Der Geldwert eines Doppelzentners Heferückstände beläuft sich nach Kellner auf 15,72 M (Stärkewert: 65,0 × 18,41 Pf = 11,97 M, Zuschlag für 40,5 kg verdauliches Eiweiß, pro Kilogramm 9,27 Pf = 40,5 × 9,27 = 3,75 M).

Mür. [R. 2724.]

I. 6. Physiologische Chemie.

William Küster. Beiträge zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. (Z. physiol. Chem. 66, 165—249 13./6. [23./4.] 1910. Chem. Institut der tierärztlichen Hochschule zu Stuttgart.) Die Arbeit beschäftigt sich zunächst mit dem Dehydrochloridhäm. Das durch Einwirkung von kaltem Anilin im Überschuß auf Häm in unter Abspaltung von HCl entstehende Dehydrochloridhäm läßt sich, wie früher gezeigt wurde, im frischen Zustande nach Schaffojeff durch Lösen in chininhaltigem Chloroform usw. in Häm überführen. Durch längeres Aufbewahren wird diese Rückbildung beeinträchtigt bzw. verhindert. Es ist bemerkenswert, daß sich das Dehydrochloridhäm mehr dem Hämatin anschließt als dem Häm. — Vielleicht erfolgt bei der Umscheidung von Häm eine Anlagerung von HCl auch an einem der Pyrrolringe. Schwefelsäure und Salzsäure sind bei der Herstellung von Hämatoporphyrin, um eine Oxydation in saurer Lösung zu vermeiden, nicht geeignet. Im Häm und im Hämatin ist das Eisen in der dreiwertigen Stufe vorhanden. Häm ist gegen Einwirkung von Säuren im allgemeinen beständiger als Hämatin und Dehydrochloridhäm. Schwefelsäure spaltet dagegen leicht HCl und dann das Eisen wie aus Hämatin ab. Essigsäure wirkt nur sehr schwer auf Hämatin ein.

Vf. verfolgte dann die Salzbildung des Hämatins und der ihm nahestehenden Körper, um über die saure Natur derselben Aufschluß zu erhalten. Häm und Hämatin sind in sauren Carbonaten und zweifachsauren Phosphaten unlöslich. Bei Umsetzung mit neutralem Carbonat bildet sich saures Carbonat. 1 Mol. Häm setzt sich mit 2—2½ Mol. Na₂CO₃, aber mit 3 Mol. NaOH, 1 Mol. Dehydrochloridhäm mit je 2 Mol. Na₂CO₃ und NaOH um. — Es werden noch weitere verschiedene Angaben über Salze gemacht. — Das nach Eppinger hergestellte Hämpräparat ist kein typisches Häm, und das nach Siewert gewonnene typische Häm ist ein Gemenge mit ähnlichen Körpern. Die durch Zersetzung des Hämatinbariums durch Schwefelsäure und Alkohol bereitete Lösung des Hämatins gibt durch Salzsäure bei 50—72° ein in verd. Alkalien lösliches Produkt, bei ca. 80° ein zum Teil verestertes Häm. — Die Darstellung von Bromhäm (nach Siewert) aus dem Hämatinbariumsalz ergab nur ein amorphes Produkt mit einem zu geringen Bromgehalt.

Im Häm wie im Hämatin ist das Eisen im Ferrizustande vorhanden. Die Chlorferrigruppe > FeCl im Häm und andererseits die Hydroxyferrigruppe > FeOH im α-Hämatin ersetzen Imidwasserstoffe von Pyrrolkomplexen. β-Hämatin ist

ein Polymeres des α -Hämamins. Es bestehen folgende Beziehungen: Hämoglobin = Globin + Hämochromogen ($R > Fe$); Oxyhämoglobin = Globin + Hämochromogenperoxyd ($R > Fe \dots O_2$); Methämoglobin = Globin + Hämatin ($R > Fe - OH$). Das Stickoxyd wird vom Blutfarbstoff fester gebunden als O_2 oder CO , weil es sich als einwertiges Radikal an die eine Hauptvalenz des Eisens völlig bindet. *K. Kautsch.* [R. 2373.]

Otto Warburg. Über die Oxydationen in lebenden Zellen nach Versuchen am Seeigelfel. (Z. physiol. Chem. **66**, 305—340. 13./6. [29./4.] 1910. Zoologische Station in Neapel.) Vf. setzte seine Versuche über die Oxydation im Ei fort (Z. physiol. Chem. **57**, 1 [1908]; **60**, 443 [1909]). Es wurde zunächst untersucht, ob Kern- und Zellteilung und Oxydation miteinander verkettet sind und gefunden, daß dies nicht der Fall ist. Wird zu Seewasser wenig Phenylurethan gefügt, so wird Zell- und Kernteilung unterdrückt, der O-Verbrauch dagegen sinkt nur sehr wenig. — Die Oxydationen im Ei werden durch Änderung der H-Ionenkonzentration des Seewassers sehr beeinflusst. — Beeinflussung der Atmung durch Vermehrung der OH-Ionenkonzentration kommt einfach durch ihre Anwesenheit in der die Zelle umspülenden Lösung zustande. — Durch eine Spur Natriumcyanid wird die Giftigkeit einer NaCl-Lösung den Eiern von Strongylocentrotus lividus gegenüber aufgehoben. In einer reinen NaCl-Lösung sind nun die Oxydationen des befruchteten Eies so stark gesteigert, daß diese Steigerung allein die Giftigkeit völlig erklärt. In Seewasser mit sehr geringen Mengen Metallionen von Cu, Ag oder Au blieb die Furchung befruchteter Eier stehen oder war verlangsamt, während der O-Verbrauch größer war als bei Eiern, die sich unter normalen Verhältnissen furchen. In Seewasser zurückgebracht, begannen die Eier bald zu cytolysieren. Die Giftwirkung der Goldionen wird durch Kaliumcyanid aufgehoben. — Die Oxydationen im unbefruchteten Ei können durch Stoffe entfesselt werden, die die ausgelösten Oxydationen herabdrücken. — In Übereinstimmung mit früheren Resultaten wurde ferner gefunden, daß der O-Verbrauch langsam im Laufe der Furchung wächst. Für die Bedeutung intracellulärer Fermente bei der Entwicklungserregung konnten keine experimentellen Grundlagen gefunden werden. — Die gebildete Kohlensäuremenge im Ei ist von derselben Größenordnung wie die verbrauchte Sauerstoffmenge (nachgewiesen an befruchteten Eiern in Seewasser und an unbefruchteten in der hypertonischen Lösung. Schließlich sei als wichtiges Resultat der vorliegenden Untersuchungen noch angeführt, daß die Plasmahaut als solche eine bedeutungsvolle Rolle im oxydativen Stoffwechsel der Zelle spielt — eine Tatsache, die auf die Vorbedingung der Struktur für die meisten biologischen Reaktionen hinweist. (In betreff der Methodik muß auf das Original verwiesen werden.)

K. Kautsch. [R. 2238.]

F. (Nach Thomason & Lambeth). Das Verhalten von Bleiverbindungen im menschlichen Magen. (Sprechsaal **22**, 2./6. 1910.) Thomason hat in Anschluß an seine Versuche mit gefritteten Bleiglasuren Untersuchungen angestellt, um das Verhalten von rohen Bleiglasuren bei der künst-

lichen Magenverdauung festzustellen (bei Einwirkung von Pepsin, verd. Salzsäure, bei und ohne Gegenwart von Speise unter verschiedenen Bedingungen). Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Die prozentuale Löslichkeit des Bleiweißes im Magen steigt mit abnehmendem Betrage der vorhandenen Nahrung. Die Bleilöslichkeit verhält sich umgekehrt wie die Menge der vorhandenen Proteinnahrung. Die Löslichkeit des Bleiweißes ist direkt proportional dem Säuregehalt der Lösung, und zwar ist sie viel leichter veränderlich als die von Bleisilicat. Die Versuche, welche unter Anwendung reichlicher Proteinmengen angestellt wurden, ergaben, daß die löslichen Proteine zuerst langsam in der Säure gelöst werden, wobei auch das Bleiweiß fast völlig in Lösung geht; bald darauf wird das Blei als flockiger Niederschlag abgeschieden. Eine verzögerte Auflösung findet jedenfalls als Folge der Bildung von schützenden proteinhaltigen Schichten auf der Oberfläche des Bleiweißes statt. — Es sei noch bemerkt, daß die am wenigsten günstigen Resultate (eine größere Bleiweißlöslichkeit) bei Anwendung kleinerer Bleimengen erhalten wurden.

K. Kautsch. [R. 2236.]

Emil Abderhalden. Notiz zum Nachweis peptolytischer Fermente in Tier- und Pflanzengeweben. (Z. physiol. Chem. **66**, 137—139. 13./6. [30./3.] 1910. Physiol. Institut der tierärztl. Hochschule Berlin.) Der einwandfreie Nachweis von peptolytischen Fermenten im Tier- und Pflanzenreich bereitet oft große Schwierigkeiten. Zu orientierenden Versuchen ist folgendes Verf. zu empfehlen. Die zu untersuchenden Organe werden — bei Tiergeweben nach Entfernung des Blutes — in dünne Schnitte zerlegt, oder es wird auch nur eine Schnittfläche angelegt. Dann beläßt man das Gewebstück in einer 25%igen Seidenpeptonlösung mit Toluol überschichtet (etwa bis 3 Tage) im Brutschrank und beobachtet die Abscheidung von Tyrosinkristallen. Vielleicht läßt sich mit dieser Methode auch die Art der Verteilung der peptolytischen Fermente auf einzelne Zellen verfolgen. Vorläufige Untersuchungen ergaben, daß Niere, Lunge, Dünndarm und Ovarium sehr reichliche Tyrosinausscheidung zeigen, während die Muskeln nur geringes Spaltvermögen aufweisen. — Ein anderes Verf., das speziell zum mikrochemischen Nachweis von peptolytischen Fermenten wertvoll ist, beruht auf dem Verhalten tryptophanhaltiger Polypeptide, mit Bromwasser keine Violettfärbung zu geben; erst wenn Tryptophan abgespalten ist, tritt die Färbung auf (E. Abderhalden und M. Kempe, Berl. Berichte **40**, 2737 [1907] und Otto Neubauer und Hans Fischer, Arch. f. klinische Med. **97**, 499 [1909]). Die tryptophanhaltigen Polypeptide eignen sich jedoch nicht so gut zu Untersuchungen von tierischen Geweben, weil leicht Täuschungen dadurch entstehen können, daß aus den Proteinen der Zellen durch Autolyse Tryptophan abgespalten werden kann. Sie sind geeigneter zur Prüfung auf peptolytische Fermente in Pflanzengewebe. Vf. benutzte zu diesen Versuchen eine 10%ige Glycyl-L-tryptophanlösung. Die betreffenden Schnitte wurden in dieser Lösung mehrere Stunden belassen und nach Abspülen dann mit Bromdämpfen auf die Violettfärbung geprüft.

Andererseits kann auch die Prüfung auf eine eingetretene Spaltung nach Durchsaugen der Glycyl-L-tryptophanlösung durch die Pflanze geschehen.

K. Kautzsch. [R. 2235].

Max Kaufmann. Über das angebliche Vorkommen von Cholin in pathologischer Lumbalflüssigkeit. (Z. physiol. Chem. 66, 343—344. 13./6. [10./5.] 1910. Chemisches Institut in Halle.) Vf. untersuchte eine größere Menge Lumbalflüssigkeit, die hauptsächlich von frisch erkrankten Paralytikern stammte, auf das Vorhandensein von Cholin mittels des exakten Nachweises über das oktaedrische Platindoppelsalz, das in eine monokline Form verwandelt werden kann und diese wieder in das oktaedrische Salz (Vorländer und Kaufmann, cf. Dissertation Halle a. S. 1909). In Übereinstimmung mit den Befunden verschiedener Autoren ergab sich, daß normale wie pathologische Lumbalflüssigkeit in der Regel Spuren einer Base enthält, die sicher kein Cholin ist.

K. Kautzsch. [R. 2237.]

H. Malfatti. Zur Formoltitration der Aminosäuren im Harn. (Z. physiol. Chem. 66, 152—164. 13./6. [17./4.] 1910.) Bei der Formoltitration der Aminosäuren im Harn nach Soerensen (vgl. Z. physiol. Chem. 63, 27) werden, wie Vf. hervorhebt, auffallend hohe Werte für Aminosäuren gefunden, bedeutend höhere als durch die erprobte Naphthalinsulfochloridmethode. In bezug auf seine bereits früher gemachten Angaben (Z. physiol. Chem. 61, 499) über die fragliche Titration, weist Malfatti erneut auf die Unzulänglichkeit des Titrationsverfahrens mittels Lackmus und Phenolphthalein als Indicator hin. Wenn, wie Henriques anführte (Z. physiol. Chem. 60, 1), der von Phosphaten befreite Harn gegen Lackmus neutralisiert und dann einerseits das Ammoniak, andererseits der gesamte formoltitrierbare Stickstoff unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein bestimmt wird, so müssen alle schwachsauren Substanzen des Harns, die nicht auf Lackmus, wohl aber auf Phenolphthalein reagieren, mittitriert und, worauf Vf. erneut hinweist, fälschlich dem formoltitrierbaren Stickstoff zugezählt werden. Auf Grund verschiedener Untersuchungen an Harnen kommt Vf. zu folgendem Ergebnis: Die Formoltitration im Harn muß jedenfalls von der Phenolphthaleinneutralität ausgehen; sie soll nur bis zum Auftreten der schwachen Phenolphthaleinfärbung fortgeführt werden. — Vf. hält die Formoltitration der Aminosäuren im Harn jedenfalls vorläufig nur für eine klinische Schätzungsmethode. — Gelegentlich dieser Untersuchungen wird darauf hingewiesen, daß die Lackmusneutralität kein bestimmter Punkt, sondern eine Zone, deren Breite mit der Empfindlichkeit des Auges — daneben auch mit anderen Faktoren — stark schwankt.

K. Kautzsch. [R. 2233.]

E. Wechsler. Über einen Eiweißkörper aus dem Pankreassekret. (Z. physiol. Chem. 66, 284 bis 286. 13./6. [4./5.] 1910. Physiol. Institut der Universität Heidelberg.) Vf. unterwarf das Sekretprotein einer näheren Untersuchung. Das Pankreassekret wurde aus der einem Hunde angelegten, kräftig sezernierenden Pankreasfistel erhalten. In verd. Schwefelsäure aufgefangen, entstand ein starker, eiweißartiger Niederschlag. Er erwies sich als kein Nucleoproteid und als kein Glykoproteid;

Millon'sche Reaktion und Biuretprobe fielen positiv aus. Der N-Gehalt der mit Alkohol und Äther behandelten Substanz betrug nur 13,2%. Das Produkt enthielt in Prozenten des Gesamtstickstoffes: 0,3% NH_3 , I 10,9% und II 5,4% Huminstickstoff, 4,1% Histidin (nach Kjeldahl), 15,7% Arginin, 1,3% Lysin (als Pikrat gewogen), 56,9% im Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlages (= Monoamidosäuren). In Gewichtsprozenten ergab sich: 6,44% Arginin, 1,99% Histidin, 0,89% Lysin und 0,05% NH_3 . Der Arginin- und Histidengehalt entsprach auch anderen Eiweißkörpern des Tierkörpers, z. B. dem Eiweiß der Muskeln.

K. Kautzsch. [R. 2234.]

H. Skranp und E. Krause. Partielle Hydrolyse von Proteinen durch Schwefelsäure. (Wiener Monatshefte 31, 143—148. 17./2. 1910. Wien.) Die Vff. haben durch eine Reihe von Untersuchungen gefunden, daß mäßig verd. Schwefelsäure beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur alle leichter beschaffbaren Proteine in Lösung bringt, aber mit bemerkenswert verschiedener Geschwindigkeit. Es ergab sich ferner auch, daß nicht nur die Mengen der Schwefelsäure, sondern auch geringe Veränderungen ihrer Konzentration bemerkenswerten Einfluß haben. So zeigte sich bei den ersten Versuchen, welche mit Casein ausgeführt wurden, daß, wenn 10 g Casein einmal in 80 ccm, das andere Mal in 60 ccm Schwefelsäure von 60% gelöst werden, nach 44 Stunden im ersten Fall 57%, im zweiten 73% nach dem Neutralisieren unlöslich ausfallen. Durch dieses Verhalten wird sehr wahrscheinlich gemacht, daß unter den erwähnten Umständen die Hydrolyse des Caseins eine recht unvollständige ist, und das Verhalten anderer Proteine zeigt, daß bei der Mehrzahl derselben dasselbe gilt. Von anderen Proteinen wurden Eieralbumin, Gelatine, Seidenleim, Edestin aus Hanfsamen, Edestin aus Baumwollsam, Seidenfibroin und Serumglobulin untersucht. Die Untersuchungen erfolgten ausschließlich mit 58,5%iger Schwefelsäure. Aus den von den Vff. gelegentlich der Untersuchungen gemachten Beobachtungen läßt sich in Verbindung mit dem Verhalten der nach der partiellen Hydrolyse ausfällbaren Albumosen, wenn dieselben unter gleichen Umständen neuerdings mit Schwefelsäure behandelt werden, darauf schließen, daß die Hydrolyse mit so wenig verd. Schwefelsäure einem Gleichgewichtszustand zwischen den komplexeren und den einfacheren Abbauprodukten zustrebt.

Müller. [R. 2458.]

A. W. van der Haar. Untersuchungen über Pflanzenperoxydase. I. Eine neue Methode der Peroxydasengewinnung. (Berl. Berichte 43, 1321 bis 1327. 15./4. 1910. Utrecht [Holland].) Dem Vf. ist es mittels seiner neuen bei der Peroxydasengewinnung angewandten Reinigungsmethode gelungen, alle koagulierbaren Eiweißstoffe zu entfernen, doch konnte er die Hederaperoxydase nicht bis auf weniger als $\frac{1}{1000}$ Milligramm vom Mangan befreien. Andererseits ließ sich feststellen, daß zwischen oxydierender Wirkung und Mangangehalt kein direkter Zusammenhang besteht. Als Versuchsobjekt dienten zunächst die Knollen von Solanum tuberosum, später auch die Blätter von Hedera helix. Es ergab sich, daß weder die Kartoffelperoxydase, noch die Hederaperoxydase zu den

koagulierbaren Eiweißstoffen gehört. Das Reinigungsverfahren, dessen Verlauf im Original ausführlich angegeben ist, liefert praktisch gute Resultate.

Mllr. [R. 2720.]

A. W. van der Haar. Untersuchungen über Pflanzenperoxydase. II. Die Hederaperoxydase, ein Glucoproteid. (Berl. Berichte 43, 1327—1329. 15./4. 1910. Utrecht [Holland].) Aus 21 kg frischen Blättern von *Hedera helix* wurde die Peroxydase gewonnen. Im Anfang der Dialyse der Rohperoxydase ließen 25 ccm der erhaltenen 800 ccm Flüssigkeit 827,5 mg Peroxydase mit einem Aschengehalt von 37,9% zurück. 827,5 mg Peroxydase = 515 mg aschefreie Substanz gaben 202 mg Purpurogallin. Nach Entfernung des koagulierbaren Eiweißes wurde 7 Tage hindurch dialysiert. Die Peroxydaselösung wurde mittels basischen Bleiacetats gereinigt, und das fast farblose Filtrat lange in fließendem Wasser dialysiert. Die Eigenschaften dieser Lösung, insbesondere ihre Nichtkoagulierbarkeit und Nichtaussalzbarekeit, das Fehlen des Phosphors in ihr und das Abspalten eines reduzierenden Kohlehydrats bei Einwirkung von Säuren lassen erkennen, daß hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein Glucoproteid vorliegt.

Mllr. [R. 2721.]

M. von Schmidt. Zur Kenntnis der Korksubstanz. III. Mitteilung. (Wiener Monatshefte 31, 347—355. 11./8. 1910. Wien.) Aus den analytischen und synthetischen Versuchsergebnissen des Vf. geht hervor, daß in dem jungen Kork höchstwahrscheinlich nur Glyceride von Fettsäuren enthalten sind, die gleich den trocknenden Ölen unter Spaltung und Glycerinverlust allmählich in ein unlösliches Gemenge von Anhydriden und Polymerisationsprodukten fester und flüssiger Fettsäuren mit Resten von Glycerinestern derselben Säuren übergehen. Die Anhydridbildung wurde experimentell an der in der Korksubstanz aufgefundenen Phellonsäure nachgewiesen. Die künstliche Darstellung von Korksubstanz gelang durch Erhitzen des Gemisches der rohen Fettsäuren des Korkes während 6 Stunden auf 140° im Kohlensäurestrom. Diese Umwandlung erfolgt auch bereits bei 50°, nimmt dann aber 72 Stunden in Anspruch. Die flüssige Suberinsäure des Korkes geht beim Erhitzen in ein unlösliches Polymeres über. Hier findet also keine Anhydridbildung unter Wasserabspaltung statt.

pr. [R. 2190.]

II. I. Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Dr. Andreas Farago, Budapest. Verf. zum Konzentrieren von Flüssigkeiten ohne Erhitzung, dadurch gekennzeichnet, daß die zu konzentrierende Flüssigkeit durch eine aus halbdurchlässigem Material, z. B. mit Kupferferrocyanid durchsetztem Ton, bestehende Vorrichtung, wie z. B. ein Rohrsystem, geleitet wird, um welche bzw. welches in entgegengesetzter Richtung eine konz. Salzlösung geführt wird. —

Das Verf. beruht auf osmotischen Erscheinungen; die notwendigen halbdurchlässigen Körper werden wie folgt hergestellt. Poröse Tonröhren werden z. B. mit Kupfersulfatlösung gefüllt, ge-

schlossen und in ein Bad aus Ferricyanidlösung gelegt. Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen in den Wandungen der Tonröhren entsteht eine neue Verbindung, die die Poren in fein verteiltem Zustande ausfüllt. Die Röhren werden entleert, gewaschen und sind nun halbdurchlässig geworden. Zur Ausführung des eigentlichen Konzentrationsverfahrens werden diese Röhren mit einer Rohrleitung aus Glas, Steingut, Kupfer, Schmiedeeisen usw. umgeben. Es wird nun die zu konzentrierende wässrige Lösung in einer Richtung durch das innere Leitungsnetz, die konz. Hilfssalzlösung in entgegengesetzter Richtung durch das Mantelrohrnetz hindurchgeschickt. Die konz. Salzlösung entnimmt der zu konzentrierenden Lösung Wasser, und zwar infolge des Gegenstromprinzips in besonders wirksamer Weise. Als Hilfssalzlösung kann in vielen Fällen zweckmäßig Chlorcalciumlösung benutzt werden, die sich leicht wieder regenerieren läßt. (D. R. P. 222 277. Kl. 12a. Vom 2./6. 1909 ab.)

W. [R. 1874.]

Mohr. Ein neuer Heber zur Entnahme von Flüssigkeitsproben. (Z. f. Spiritus-Ind. 33, 20, 230. 19./5. 1910.) Der Wintersche Heber stellt ein zylindrisches Rohr dar, dessen unteres Ende ein an einer Stange befestigtes Tellerventil trägt. Die Stange führt durch den Zylinder nach oben und kann mittels Flügelmutter angezogen werden, um das Ventil zu schließen. Bei Entnahme der Probe wird zunächst die Stange mit dem Teller in die Flüssigkeit versenkt, dann das Rohr darüber gestreift und nun das Ventil geschlossen. Man erhält also eine Durchschnittprobe aus allen Schichten der Flüssigkeit, wie durch Versuche mehrfach bewiesen worden ist.

Fw. [R. 2094.]

Franz Sehr, Blankenhain b. Weimar. Verf. zur Herstellung von Filtern. Vgl. Ref. Pat.-Anm. S. 30 056. Seite 1144. (D. R. P. 223 487. Kl. 80b. Vom 26./10. 1909 ab.)

Max Bamberger. Ein neuer Apparat zur Darstellung flüssiger und fester Luft usw. für Demonstrationszwecke. (Österr. Chem.-Ztg. 13, 137 bis 138. 1./6. 1910.) Die Apparatur setzt sich zusammen aus einer Stahlflasche, welche 5 cbm atm. Luft unter 120 Atm. enthält, und dem Kühler mit angeschlossenem Dewarschen Gefäß von 400 ccm Inhalt. Der Kühler aus Kupferrohr ist in zwei Teile gegliedert, nämlich den Vorkühler, dessen Windungen in einem glockenartigen Raum liegen, der mit geeigneter Kältemischung gefüllt wird, und den eigentlichen Verflüssigungsapparat, dessen Kupferrohr sich in zwei Stränge teilt, deren Windungen einen Zylinder unterhalb des Vorkühlers bilden. Am unteren Ende münden beide Stränge wieder vereinigt in das Dewarsche Gefäß, welches an den den Rohrzylinder umgebenden Rückkühler angeschlossen ist. Die aus dem Gefäß wieder austretende Luft durchströmt diesen, um an seinem oberen Ende unter einem Druck von 40 mm Wassersäule zu entweichen. Nach 20 Minuten haben sich 150 ccm flüssige Luft im Dewargefäß angesammelt, während der Druck in der Stahlflasche auf 80 Atm. zurückgegangen ist. Es folgen weiter einige Winke für die Handhabung bei Demonstrationen. Der Apparat ist von P. Heylandt, Hamburg, konstruiert und wird von Lenoir & Forster in Wien vertrieben.

Fw. [R. 2225.]

C. Cario. Rostungen in Dampfkesseln und ihre Aufklärung. (Z. f. Dampfk. Betr. 23, 225—226. 3./6. 1910.) In einer Zuckerfabrik zeigten sich in den Dampfkesseln Anfrassungen bzw. Durchrostungen, als deren Ursache sich fand, daß das Speisewasser, das aus Kondens- und Brüdenwasser bestand, trotz ständiger Kontrolle mit α -Naphthol zuckerhaltig gewesen war. Nähere Untersuchung ergab, daß aus den Saftapparaten beständig Saft als feinsten Sprühregen mitgerissen war, zu wenig, um auf die übliche Probe zu reagieren, aber im Laufe von vier Jahren großen Schaden anrichtend durch Rostanfrassungen. Die älteren schweiß-eisernen Kessel zeigten sich hiergegen widerstandsfähiger als die flußeisernen. Es empfiehlt sich sorgfältige Prüfung der Konstruktion der Verdampfungsapparate in dieser Richtung, sowie Vorsorge, daß das Speisewasser stets schwach alkalisch reagiert. *Fw.* [R. 2224.]

E. E. Basch. Dampfkesselchemie. (Chem.-Ztg. 34, 73, 645—647. 21./6. 1910.) Nach Anführung der neueren Literatur über Wasserreinigung und der eigenen bezüglichen Arbeiten geht Vf. näher auf die chemischen Vorgänge beim Reinigen mit Kalk und Soda ein und weist nach, daß die alkalische Reaktion des Wassers noch kein Beweis für ausreichenden Sodazusatz bzw. genügende Weichheit des Wassers ist, indem dieselbe von abgespaltenem Ätznatron herrühren kann, welches aber eine Gipslösung nicht enthärtet. Vf. weist ferner darauf hin, daß der Gasrest im Kesseldampf oft wesentlich reicher an O ist als Luft und mit flüchtigen Fettsäuren explosive Gemische bilden kann. Auch ist, herrührend aus der Zersetzung von überschüssiger Soda im Kesselwasser, CO_2 im Dampf nachgewiesen, die Anfrassungen verursachen kann. Vf. bespricht weiter die von anderer Seite festgestellte Tatsache, daß die Zusammensetzung des Kesselsteins Abhängigkeit vom Kesseldruck zeigt. Bei geringem Druck findet sich dieselbe als $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4$, während mit dem Anwachsen des Druckes die Neigung von CaO zu SO_3 wächst und CaCO_3 verschwindet. Eine wesentliche Rolle spielt bei diesen Beobachtungen übrigens die Entnahmestelle im Kessel (s. auch Ref. 3674). Vf. folgert schließlich aus der häufigen Übereinstimmung des Gehaltes an MgO und SO_3 im Wasser, daß die erstere nicht, wie meist angenommen, als Bicarbonat, sondern als sulfat vorhanden sei. *Fw.* [R. 2497.]

Lewicki. Wirbelstromüberhitzer. (Z. ges. Turbinenwesen 1910, Hft. 7, nach Keram. Rundschau 18, 266—267. 9./6. 1910.) Zur Erhöhung des Wärmedurchganges werden schraubenförmig gewundene, beiderseits gezackte Blechstreifen in das glatte Rohr eingelegt, so daß der durchströmende Dampf in wechselndem Sinne abgelenkt und stark durcheinander gewirbelt wird. Aus den Versuchen ergibt sich, daß der Überhitzer, dessen äußere Heizfläche nur knapp 10% der Kesselheizfläche beträgt, bei wechselnder Kesselbelastung eine fast konstante, hohe (rd. 300°) Überhitzungstemperatur ergeben hat. *Sf.* [R. 2353.]

Eugène Grandmougin. Mechanische und physikalische Verbrennungskontrolle bei industriellen Feuerungen. (Génie civ. 57, 4—7. 7./5. 1910.) Vf. beschreibt in Fortsetzung einer früheren Arbeit, in der er die chemischen Methoden zur Verbren-

nungskontrolle behandelt hat, die physikalischen Hilfsmittel dieser Kontrolle. — Zur Messung der Speisewassermengen dient der automatische Wassermesser von Kennedy. — Der Zug in der Esse kann entweder mit einem Glasmanometer in Form einer U-Röhre bestimmt werden oder mit Hilfe weniger zerbrechlicher Metallmanometer, wie z. B. dem Zugmesser von Richard. Instrumente zur Messung des Zugunterschieds zwischen Rost und Schieber sind die Differentialzugmesser, von denen Vf. die Apparate von Schubert und von Schultze-Dosch eingehend beschreibt. Der Artikel schließt mit einer Betrachtung über den Nutzeffekt industrieller Feuerungen, speziell Kesselfeuerungen. *Fürth.* [R. 2622.]

H. M. Goodwin und Risdale Ellis. Die Abscheidung von Öl aus Kondenswasser mittels Elektrolyse. (Transactions Am. Electrochem. Society, Pittsburg 4.—7./5. 1910; nach Met. & Chem. Engineering 8, 346—347; Mass. Institute of Technology.) Die von Vff. für ihre Experimente benutzten Emulsionen waren aus dest. Wasser und reinem Zylinderöl hergestellt. Die Versuchsergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Ölpartikelchen in den Emulsionen, deren Durchmesser zwischen 0,0006 und 0,00006 cm schwankte, werden negativ geladen, wie sich aus ihrer Wanderung nach der Anode erkennen läßt. Zusatz von verdünntem Natriumcarbonatlösungen verursacht keine Scheidung. Durch Einwirkung eines elektrischen Stromes unter Verwendung von Platinelektroden wird teilweise (50—60%) Scheidung erzielt; unter Verwendung von Eisenelektroden tritt vollkommene Scheidung ein. Der wesentliche Vorgang dabei besteht darin, daß das Öl mit dem an der Anode niedergeschlagenen basischen Eisencarbonat (ferrous carbonate) in Kontakt gerät und abgeschieden wird. Mikroskopische und mikrophotographische Untersuchung zeigt, daß das Öl in den Maschen des Niederschlages festgehalten wird. Kolloidales Eisenhydrat (ferric hydrate), ein positives Kolloid, verursacht, wenn in genügender Konzentration vorhanden, vollkommene Scheidung. Natriumcarbonat läßt kolloidales Eisenhydrat bei geringerer Konzentration als für die Ausscheidung des Öls erforderlich ist, koagulieren. Wird daher während der Elektrolysierung kolloidales Eisenhydrat gebildet, so wird es durch das Carbonat koaguliert, bevor es die Abscheidung des Öls bewirken kann, und spielt also keine wesentliche Rolle dabei. Letztere scheint vielmehr dem frisch gebildeten basischen Eisencarbonat zuzufallen. Bei den von den Vff. ausgeführten Versuchen, verschiedene Niederschläge als Filtrierstoffe für die Abscheidung von Öl zu verwenden, haben sich Eisenhydrat (ferric hydrate) und roter Ocker als besonders wirksam erwiesen. *D.* [R. 2480.]

Dr. R. Weldert. Die Behandlung des Abwassers und des Schlammes mit Nitraten. (Mitteilg. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. 13, 96—102. Juni. Berlin.) Die Verwendung von Nitraten zwecks Reinigung des Abwassers ist früher schon von Adeney (Recent advances in the bacterio-chemical Study of Sewage and other polluted water, Dublin 1896, by J. Falconer) vorgeschlagen worden. Nach Versuchen des Vf. kann ein n. fäulnisfähiges Abwasser durch Nitratzusatz fäulnis-

unfähig gemacht werden, sofern Nitrat im Überschuß zugefügt und die zur Vollendung jener Reaktion nötige Zeit und eine etwa mittlere Temperatur gegeben wird. Die notwendige Menge an Nitraten hängt von der Konzentration des Abwassers, sowie dem Grade der Anfaulung ab und schwankt zwischen 0,1 und 1 kg Chilisalpeter pro Kubikmeter. Die Dauer der Reaktion kann etwa 2 bis 4 Tage betragen. Die Ausscheidung ungelöster Stoffe wird durch die genannte Behandlung nicht wesentlich beeinflusst. Chemische Veränderungen sind: Verminderung des organ. N, des $\text{NH}_3\text{-N}$ und des Verbrauches an KMnO_4 . Der Abbau der Stickstoffverbindungen geht bis zur Bildung von elementarem Stickstoff. Der Schlamm verhält sich ähnlich dem Abwasser, die erforderliche Menge Salpeter liegt zwischen 1,5 bis 8 kg Chilisalpeter pro Kubikmeter Schlamm. Vf. nimmt an, daß die fäulnisfähigen Stoffe bei Gegenwart von Nitraten abgebaut werden, nicht in der offensiven Art der Fäulnis, sondern in harmloser Weise, ähnlich dem in biologischen Körpern sich abspielenden Prozesse. *Noll.* [R. 2489.]

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

Von den Petroleumbefunden in Chile. (Seifenfabrikant 30, 484—485. 18./5. 1910.) In Chile sind vor einiger Zeit verwertbare Petroleumlager gefunden worden, mit deren Ausbeutung sich gegenwärtig eine chilenische Gesellschaft, die *Compania de Petróleos del Pacifico* in Carelmapu, befaßt. Gelegentlich der Bohrungen stießen die Bohrer bei 300 Fuß Tiefe auf eine Schicht gelblichen, durchsichtigen Petroleums, bei 600 Fuß brachten sie die Überreste fossiler Meerestiere aus der Tertiärzeit ans Tageslicht, bei 700 Fuß stieß man auf Salzwasser und bei 1050 Fuß Tiefe auf eine Schicht dem Alter nach noch nicht bestimmter fossiler Überreste. In verschiedenen Tiefen wurden auch Schichten angebohrt, denen ein brennbares Gas unter starkem Druck entströmte. Die Gasanalysen ergaben beim Verbrennen starke Rückstände an schwarzer Kohle, ein Beweis für das Vorhandensein von Petroleum. Weitere Umstände, die darauf schließen lassen, sind der vulkanische Charakter der Gegend und das an verschiedenen Stellen in der Nähe der jetzigen Bohrungen nachgewiesene Vorhandensein von Kohlen. Man hofft, das Petroleumlager in einer Tiefe von 1800 Fuß anzutreffen. *Mllr.* [R. 2136.]

R. Arnold und R. Anderson. Geologie und Ölvorräte des Coalingabezirks in Californien. (Bull. 398, U. S. Geological Survey, 1910.) Der sehr ausführliche mit zahlreichen Karten und Abbildungen ausgestattete Bericht behandelt die geologischen und Produktionsverhältnisse des bedeutendsten Ölbezirkes der Ver. Staaten. Einen Anhang dazu bildet ein Bericht von Irving C. Allen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Ölsorten, deren spez. Gewicht, Flammpunkt, Heizwert, Schwefel- und Wassergehalt nebst den Produkten fraktionierter Destillation für jedes einzelne Öl in tabellarischer Form mitgeteilt sind. Das Öl besteht der Hauptsache nach aus Asphaltöl, zum geringeren Teil aus Paraffinöl. Das spez. Gew. beträgt von 14—15° Bé für das schwarze Öl bis zu 35° und darüber für das grün-

liche Öl. Der Schwefel- und Wassergehalt ist gering, der Heizwert gleichförmig und gut. Die Bohrungen haben eine Tiefe von 180—1200 m, die ölführenden Schichten eine Mächtigkeit von 6—60 m. Die einzelnen Sonden liefern von 3—4 Faß (von 159 l) bis 3000 Faß Öl am Tage. Die ursprüngliche Gesamtmenge in dem Bezirk wird auf 2800 Mill. Faß berechnet, wovon bisher erst 63 Mill. Faß gefördert sind, so daß noch 2737 Mill. Faß vorhanden sind. Im J. 1907 wurden 8 871 700 Faß im Wert von 3 092 000 Doll., i. J. 1908 10 386 200 Faß = 5 393 000 Doll. und i. J. 1909 rund 15,2 Mill. Faß produziert. *D.* [R. 2478.]

E. Gräfe. Ein Erdöl aus dem Salzbergwerk „Glückauf“, Sondershausen. (Kali 4, 261—263. 15./6. 1910. Webau.) In dem Hauptanhydrit des Bergwerks „Glückauf“ bei Sondershausen ist kürzlich ein Erdöl gefunden worden, das in jeder Beziehung den vollkommenen Gegensatz zu dem vor einiger Zeit in dem Bergwerk Desdemona beobachteten bildet, wie nachstehende Gegenüberstellung zeigt:

Erdöl von Desdemona:	Erdöl von Glückauf:
leichtes spez. Gew.	hohes spez. Gew. (0,935 bei 35°)
helle Farbe	dunkle Farbe
enthält viel leichtsied.	enthält keine leichtsied.
Anteile	Anteile (Siedeanfang = 300°)
asphaltfrei	enthält viel Asphalt
niedrige Jodzahl	hohe Jodzahl (11,47 nach Wijs).

Das Öl von „Glückauf“ enthält 4,3% Paraffin, 0,95% S, besitzt 10 534 WE Verbrennungswert und ähnelt am ehesten dem schweren Wietzer Öl. Es kann in chemischer Beziehung als Oxydations- und Verharzungsprodukt von vorhandenen Ölen oder aber als ein Filtrationsrückstand aufgefaßt werden. Organische Säuren oder Fette ließen sich nicht darin nachweisen. *R—L.* [R. 2211.]

A. Sommer. Methoden zur Prüfung von Asphalt. (J. Ind. Eng. Chem. 2, 181—187. [März] April 1910.) 1. Das spez. Gew. wird in der Weise bestimmt, daß man den Asphalt warm in ein Gefäß bringt, das aus zwei Teilen besteht. Der obere Teil nimmt die Schrumpfung auf und wird nach Erkalten des Asphalts entfernt. Der untere Teil faßt genau 10 cm. Das Gewicht des in ihm enthaltenen Asphalts wird dann entweder durch Wägung bestimmt oder dadurch, daß man das Gefäß an einem Spezialaréometer in Wasser aufhängt.

2. Die Bestimmung des Asphaltgehaltes geschieht entweder durch Ausfällen des sog. Asphaltins mit Petroleumäther oder des Asphaltins nebst den weicheeren Bestandteilen des Asphalts mittels Alkoholäther oder drittens bei weichem Material durch Eindampfen bei einer bestimmten Temperatur, worauf der Gewichtsverlust und der Weichheitsgrad des Rückstandes festgestellt wird.

3. Eine weitere Wertbestimmung des Asphaltes beruht auf einer verkokenden Destillation und Bestimmung des überdestillierenden Paraffins nach Zalciecki und Holde.

4. Die Bestimmung des Teers geschieht durch Destillation bis zur Verkokung, Schütteln des Destillates in einem Meßzylinder mit Dimethylsulfat

und Ablesen der Höhe der den Teer enthaltenden Dimethylsulfatschicht.

5. Zur Bestimmung des Wassers im Asphalt wird dieses in bei 132—232° siedenden Petroleumdestillationsprodukten gelöst, und die Lösung destilliert. Dabei geht alles Wasser mit über und bildet im Destillat eine Schicht, die gemessen wird.

Die Schwefelbestimmung beruht auf dem Prinzip der Verbrennung in Sauerstoff. Man nimmt die Verbrennung in einer mit Sauerstoff gefüllten großen Flasche vor, worauf man Natriumsuperoxydlösung eintreten läßt. In der so erhaltenen Sulfatlösung wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. *Wr.* [R. 2164.]

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Dahlhausen a. Ruhr. Verf. bei der Abscheidung des Teers aus heißen Destillationsgasen und nachfolgender Bindung des Ammoniaks durch Einleiten der Gase in ein Säurebad, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Verlassen des Säurebades nochmals mit dem Waschteer behandelt werden, mit oder ohne Beigabe von Gaswasser zum Teer oder von Dämpfen des Gaswassers zu den Gasen, zum Zwecke, die fixen Ammoniumsalze aus dem Teer auszuwaschen und das Naphthalin aus den Gasen auszuschleiden. —

Bei der Teerabscheidung aus heißen Gasen durch Waschen mit Teer zum Zwecke der direkten Bindung des Ammoniaks im Säurebad wird dem Waschteer ein Teil der fixen Ammoniumsalze, hauptsächlich Chlorammonium eingeschlossen und entzieht sich der Lösung durch das beigemengte Gaswasser, kann also mit diesem nicht dem Säurebad zugeführt werden. Dies wird nach dem vorliegenden Verfahren vermieden, und gleichzeitig wird das leicht lästig werdende Naphthalin ausgeschieden. (D. R. P. 223 469. Kl. 26d. Vom 23./9. 1909 ab.) *W.* [R. 2301.]

Dr. Johann Walter, Genf. 1. Verf. zum Chlorieren von Methan, dadurch gekennzeichnet, daß man das von Sauerstoff befreite Methan ev. nach Verringerung des Wasserstoffgehaltes durch Verflüssigung mit entsprechenden Mengen Chlor vermischt und die Mischung einer allmählich zunehmenden Belichtung aussetzt.

2. Ausführungsform des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens, bestehend im Abkühlen der Mischung aus Methan und Chlor während der Belichtung oder zwischen den stufenweise verstärkten Belichtungen. —

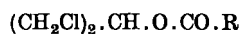
Bei der Chlorierung von Methan tritt entweder leicht Explosion ein, oder die Einwirkung verläuft zu langsam. Die zur Verhinderung der Explosionsgefahr bisher benutzten Mittel verlangsamten die Reaktion zu sehr. Die ebenfalls vorgeschlagene allmähliche Einführung des Chlors hat den Nachteil, daß die später eingeführten Mengen zunächst auf die schon gebildeten Chlorierungsstufen einwirken, anstatt das Methan zu chlorieren, wodurch unerwünschte Produkte entstehen. Nach vorliegendem Verfahren wird dagegen mit befriedigender Geschwindigkeit und ohne Explosionsgefahr das Chlorierungsprodukt erhalten. Das anfängliche Vor-

handensein einer geringen Wasserstoffmenge ist vorteilhaft, weil dadurch die Reaktion eingeleitet wird. Die Steigerung der Belichtung läßt sich z. B. dadurch erhalten, daß man die Gasmischung durch Glasröhren leitet, die allmählich immer mehr chemisch wirksame Strahlen durchlassen, oder indem man eine undurchsichtige Leitung anwendet, in die fortschreitend immer längere Glasrohre eingesetzt sind. Weitere Mittel sind in der Patentschrift angegeben. (D. R. P. 222 919. Kl. 12o. Vom 5./11. 1909 ab.) *Kn.* [R. 2105.]

August Wegelin A.-G. für Rußfabrikation und Chemische Industrie, Köln. Verf. zur Herstellung von Ruß durch Spalten von Kohlenwasserstoffen oder Gemischen solcher unter Druck innerhalb geschlossener Gefäße, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe dem Spaltbehälter kontinuierlich und ohne besondere Wärmezufuhr zugeführt werden, und der Spaltbehälter ständig unter einem solchen Druck gehalten wird, daß die Kohlenwasserstoffe schon bei ihrem Eintritt zerfallen. —

Bei dem bisherigen Verfahren zur Herstellung von Ruß durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter Druck waren Nachteile in dem periodischen Betriebe, in den bei der Explosion auftretenden hohen Druckspannungen und in der Notwendigkeit der Erwärmung des Behälters vorhanden. Diese Nachteile fallen bei vorliegendem Verfahren weg. Die erstmalige Entzündung erfolgt beispielsweise durch den elektrischen Funken, die weitere Zersetzung tritt dann kontinuierlich ein, ohne daß der Druck sich erhöht, weil durch entsprechende Ventile für Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes gesorgt ist. Die Zersetzung wird durch einen durch die aufeinander folgenden Explosionen glühend gehaltenen Metalldraht aufrecht erhalten. (D. R. P. 223 416. Kl. 22f. Vom 24./4. 1909 ab.) *Kn.* [R. 2288.]

Ad. Grün. Synthese der symmetrischen Monoglyceride. (Berl. Berichte 43, 1288—1291. 7./5. 1910. Zürich.) Die β -Monoglyceride ließen sich wohl aus β -Monochlorhydrin durch Umsetzung mit fettsäuren Salzen herstellen. Vf. zog es jedoch vor, von dem leichter zugänglichen α, α' -Dichlorhydrin (1.3-Dichlorpropanol-2) auszugehen. Dieser sekundäre Alkohol läßt sich leicht fast quantitativ esterifizieren. Ersetzt man in seinen Estern



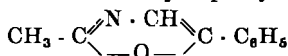
die Chloratome durch Hydroxylgruppen, so entstehen die gesuchten Glycerinderivate. Zur Durchführung der Reaktion wurde Silbernitrit auf die Chlorkörper zur Einwirkung gebracht. Es bilden sich sehr labile Nitrite, die ihre Salpetrigsäurereste schon durch Spuren von Säuren oder selbst Wasser abspalten und in die korrespondierenden Hydroxylverbindungen übergehen. Beschrieben werden dann Darstellung und Eigenschaften von β -Lauro-, α, α' -dichlorhydrin, β -Monolaurin und von β -Monopalmitin. *rn.* [R. 2541.]

W. Manchot. Über die Diazoverbindungen des Triazols. (Berl. Berichte 43, 1312—1317. 7./5. 1910. Würzburg.) Wie die C-Amidotriazol-C-carbonsäure liefert auch das carboxylfreie C-Phenyl-C-amidotriazol eine der Diazobenzoesäure oder der Diazobenzolsulfosäure ähnliche feste Diazoverbindung. Die Verbindung ist ebenso wie der Diazoester

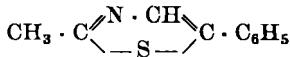
explosiver als die Diazocarbonsäure. Ihre auffallendste Eigenschaft ist, daß sie gleich den beiden genannten Diazoverbindungen aus angesäuertem Jodkalium schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung eine große Menge Jod in Freiheit setzt. Die Diazotriazole stehen der salpetrigen Säure näher als die Diazobenzole; sie geben aber die übrigen Reaktionen der Nitrite, z. B. die mit Ferrosulfat, nicht. Die Diazoverbindungen des Thiazols gleichen den Triazolen in der Eigenschaft, aus Jodwasserstoff Jod frei zu machen. Auch hinsichtlich der Kupplungserscheinungen verhalten sich beide Ringsysteme analog. Phenyl Diazotriazolhydrat ist ein geeignetes Material zur Gewinnung von Derivaten des C-Phenylthiazols. Außer dem bereits bekannten C-Hydroxy- und C-Chlorphenylthiazol wurde durch Zersetzung mit Bromwasserstoff C-Brom-C-phenylthiazol erhalten, aus welchem durch Herausnehmen des Broms C-Phenylthiazol gewonnen wurde. Die Reduktion der Diazoverbindung lieferte C-Phenylthiazylhydrazin, welches durch verschiedene Hydrazone charakterisiert wurde.

rn. [R. 2539.]

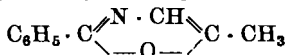
S. Gabriel. Synthese von Oxazolen und Thiazolen. II. (Berl. Berichte **43**, 1283—1287. 7./5. 1910. Berlin.) Um festzustellen, ob die für ω -Benzaminoacetophenon aufgefundene Reaktion, unter dem Einfluß des Phosphorpentachlorids oder Phosphorpentasulfids in 2.5-Diphenyloxazol bzw. 2.5-Diphenylthiazol überzugehen (Berl. Berichte **43**, 134), auch eintritt, wenn die eine oder die andere Phenylgruppe in dem Ausgangsmaterial oder beide durch aliphatische Reste ersetzt sind, wurde das aus ω -Aminoacetophenon und Essigsäureanhydrid hergestellte ω -Acetaminoacetophenon mit Phosphorpentachlorid und mit Schwefelphosphor behandelt. Es wurde 2-Methyl-5-phenyloxazol



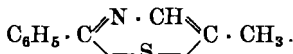
bzw. 2-Methyl-5-phenylthiazol



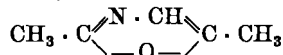
erhalten. Das aus Aminoacetophenon und Benzoylchlorid erhaltene Benzaminoacetophenon lieferte bei analoger Behandlung 2-Phenyl-5-methyloxazol bzw. -thiazol



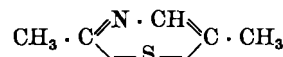
bzw.



Die Isolierung des reinen Acetaminoacetons aus Aminoacetophenon und Essigsäureanhydrid gelang nicht, doch konnte aus dem Rohprodukt nach Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids im Vakuum durch Phosphorpentachlorid bzw. Schwefelphosphor 2.5-Dimethyloxazol bzw. -thiazol



bzw.



erhalten werden.

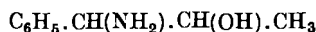
rn. [R. 2542.]

Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh. Verf. zur Darstellung von Cumarin, dadurch gekennzeichnet,

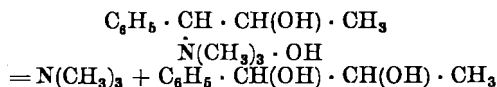
daß man die durch Behandeln von o-Kresolestern mit Chlor bei erhöhter Temperatur gewonnenen, in der Seitenkette zwei Atome Chlor enthaltenden o-Kresolester mit wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. —

Cumarin ist bisher ausschließlich durch Erhitzen von Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten worden, was wegen der Kostspieligkeit des Salicylaldehyds verhältnismäßig teuer war. Nach vorliegendem Verfahren wird die Darstellung des Salicylaldehyds umgangen und eine gute Ausbeute erzielt. (D. R. P. 223 684. Kl. 12a. Vom 27./4. 1909 ab.) *Kn.* [R. 2327.]

H. Emde und E. Runne. Über die Bildung eines Phenylglykols aus der Ammoniumbase des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2). (Berl. Berichte **43**, 1727 bis 1729. 11./6. 1910. Braunschweig.) Bei der Untersuchung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2),



auf die Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung hat sich ergeben, daß sich die entsprechende quartäre Base beim Kochen ihrer wässrigen Lösung nach der Gleichung spaltet:



so daß 1.2-Phenylmethylglykol entsteht. Es wurde dabei nur die höher schmelzende β -Form des Glykols erhalten, die ebenso wie die niedriger schmelzende α -Form von Zinke aufgefunden (Berl. Berichte **17**, 708) und neuerdings eingehender beschrieben worden ist (Berl. Berichte **43**, 884). Sonstige stickstofffreie Spaltungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. *rn.* [R. 2543.]

J. Schmidlin, J. Wohl und H. Thommen. Einwirkung von Triphenylmethyl auf Chinone. (Berl. Berichte **43**, 1298—1303. 7./5. 1910. Zürich.) Wie Triphenylmethyl mit Luftsauerstoff ein Peroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bildet, verbindet es sich mit Chinon zu einem gleich dem Peroxyd stabilen Körper, dem Triphenyläther des Hydrochinons. Dieser farblose Äther ist indessen nicht das erste Einwirkungsprodukt, sondern man beobachtet beim Vermischen der gelben Lösung von Triphenylmethyl und Chinon zuerst eine tief orangerote Färbung, die jedoch bald wieder verschwindet. Eine ähnliche Farbvertiefung läßt sich bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Triphenylmethyl nicht bemerken. Das orangerote, unbeständige Additionsprodukt besteht entweder aus Chinon und der chinoiden Form des Triphenylmethyls, oder es ist eine dem Chinhydrone ähnliche Molekularverbindung. Der Hydrochinonäther zeigt die den Triphenylmethanderivaten eigene lockere Bindung des Triphenylmethylrestes. Triphenylmethylmagnesiumchlorid wirkt zunächst reduzierend auf Chinon und bildet Chinhydrone und Triphenylmethyl, das sich mit überschüssigem Chinon zum Hydrochinonäther verbindet. Der Hydrochinonäther entsteht aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid in besonders guter Ausbeute, deshalb wurde die Magnesiumverbindung noch auf eine Reihe von Chinonen zur Einwirkung gebracht. Nur das p-Chinon vermag sich mit Triphenylmethyl zu verbinden, während schon dem Toluchinon diese Fähigkeit abgeht. Obschon

auch Toluchinon, o-Benzochinon, α - und β -Naphthochinon mit der Magnesiumverbindung zum Teil reagieren und auch Triphenylmethyl bilden, so bleibt letzteres unverbunden neben dem Chinon. Phenanthrenchinon und Anthrachinon sind ohne jede Einwirkung auf die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans. Bei der Durchführung dieser Reaktion beim o-Benzochinon und β -Naphthochinon wurden stets beträchtliche Mengen eines schwarzen, sehr schwer löslichen Pulvers erhalten. Die aus dem β -Naphthochinon erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem von *Stenhouse* und *Groves* entdeckten Dinaphthylidichinhydron. Ein entsprechendes Polymerisationsprodukt des o-Chinons wurde direkt aus Brenzcatechin mit Wasserstoffsuperoxyd in verd. Schwefelsäurelösung erhalten. *rn.* [R. 2538.]

[By]. Verf. zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten des Anthrachinons und der Halogenanthrachinone, darin bestehend, daß man Anthrachinon und Halogenanthrachinone in Gegenwart von konz. oder rauchender Schwefelsäure und vorteilhaft unter Zusatz von Halogenüberträgern mit Chlor behandelt. —

Dieses einfache Verfahren zur direkten Chlorierung von Anthrachinon ermöglicht eine sukzessive Einführung von Halogen und die Darstellung bisher unbekannter technisch sehr interessanter Halogenanthrachinone, z. B. des 1.4.5.8-Tetrachloranthrachinons. (D. R. P.-Anm. F. 27 184 Kl. 12o. Einger. 6./3. 1909. Ausgel. 8./8. 1910.) *Sf.* [R. 2803.]

Dr. Fritz Ullmann, Berlin. Verf. zur Herstellung von Arylsulfaminoanthrachinonen. Vgl. Ref. Pat.-Anm. U. 3734. S. 1293. (D. R. P. 224 982. Kl. 12q. Vom 20./7. 1909 ab.)

A. Volgt, Gießen. Verf. zur Darstellung von nitrierten aromatischen Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Verbindungen mit oxydierbarer Seitenkette bei erhöhter Temperatur mit Nitraten und Schwefelsäure behandelt. —

Es wurde gefunden, daß beim Behandeln des Toluols mit Nitraten und Schwefelsäure nicht nur eine nitrierende, sondern gleichzeitig eine oxydierende Wirkung ausgeübt wird, daß also die beiden Prozesse, die bisher nur nacheinander ausgeführt werden konnten, gleichzeitig nebeneinander verlaufen. Auffallenderweise kommt es dabei auf die Art des verwendeten Salpeters an. Kalium- und Natriumsalpeter z. B. liefern neben etwa 70% nitrierten Kohlenwasserstoffen nur etwa 30% Nitrobenzoesäure, deren Ausbeute hingegen bei Verwendung von Ammonialsalpeter auf 70—75% steigt. (D. R. P.-Anm. V. 8569. Kl. 12o. Einger. d. 16./3. 1909. Ausgel. d. 18./7. 1910.)

Sf. [R. 2823.]

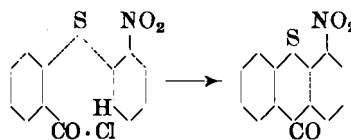
[M]. Verf. zur Darstellung von optisch inaktiven o-Dioxyphenylalkaminen. Abänderung des durch Patent 220 355 geschützten Verfahrens zur Darstellung von optisch inaktiven o-Dioxyphenylalkaminen, darin bestehend, daß man hier optisch aktive o-Dioxyphenylalkamine mit organischen Säuren erwärmt. —

Ebenso wie nach dem Hauptpatent durch die Behandlung mit Mineralsäuren werden nach vorliegendem Verfahren die optisch aktiven Körper in die inaktiven Formen umgewandelt. (D. R. P.

223 839. Kl. 12q. Vom 3./10. 1909 ab. Zusatz zum Patent 220 355 vom 3./4. 1909; vgl. Seite 1094.) *Kn.* [R. 2425.]

[By]. Verf. zur Darstellung von Nitrothioxanthonen und ihren Derivaten, darin bestehend, daß man Nitrodiphenylsulfidcarbonsäuren oder ihre Derivate mit anhydridhaltiger Schwefelsäure behandelt. —

In den Abhandlungen (Berl. Berichte 42, 3055 und 3062) betr. Überführung der Nitrodiphenylsulfid-2¹-carbonsäuren in die Chloride mit Hilfe von Phosphorpentachlorid und darauffolgende Salzsäureabspaltung nach dem Schema:

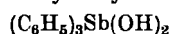


wird ausdrücklich betont, daß sich die Nitrodiphenylsulfidcarbonsäuren durch Ringschluß mit konz. Schwefelsäure nicht in die Nitrothioxanthone überführen lassen. Nach vorl. Verf. gelingt der Ringschluß mit Hilfe von anhydridhaltiger Schwefelsäure ganz glatt. Die erhaltenen Körper sollen als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Farbstoffen dienen. (D. R. P.-Anm. F. 28 891 Kl. 12o. Einger. 2./12. 1909. Ausgel. 8./8. 1910.)

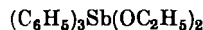
Sf. [R. 2804.]

Dr. Ludwig Kaufmann, Berlin. Verf. zur Darstellung von Triphenylstibinsulfid, dessen Homologen und deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff bzw. eine andere zur Umsetzung geeignete Schwefelverbindung auf die halogenierten Triphenylstibine bzw. auf Triphenylstibinhydroxyd, deren Homologe oder Derivate unter Vermeidung eines Überschusses der Schwefelverbindung einwirken läßt. —

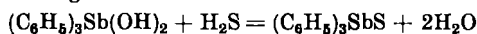
In der Lösung der Halogenverbindung ist wahrscheinlich das Hydroxyd



bzw. das Alkoholat



vorhanden. Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf ersteres tritt eine Umsetzung nach der Gleichung



ein. Man kann das Triphenylstibinsulfid isolieren, wenn man die Reaktion an dieser Stelle unterbricht, während bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffes eine Auflösung stattfindet, deren Beginn sehr scharf durch das Auftreten einer Gelbfärbung charakterisiert ist. Bei längerer Einwirkung entstehen komplexe Verbindungen, die sich nicht isolieren lassen, aus deren Lösungen aber Triphenylstibin entsteht. (D. R. P. 223 694. Vom 19./8. 1908 ab.) *Kn.* [R. 2430.]

II. 17. Farbenchemie.

[B]. Verf. zur Darstellung wasser- und ö unlöslicher Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2-Chlor-5-nitro-4-toluidins bzw. des 4.5-Dichlor-2-nitranilins mit β -Naphthol kombiniert, in Gegenwart oder Abwesenheit eines

Substrats, mit oder ohne Zugabe von Türkischrotöl, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln. —

Während der Orangefarbstoff aus diazotiertem 2-Nitro-5-chloranilin mit β -Naphthol (frz. Patent 373 475) nicht vollkommen unlöslich ist, zeigen die vorliegenden Produkte neben ebenso hervorragender Lichtechtheit, Hitzebeständigkeit und Lackierfähigkeit vollständige Ö unlöslichkeit neben einer Verschiebung der Nuance nach Blau. Die Ö unlöslichkeit war nicht vorauszusehen, da von den monosubstituierten Nitranilinen, von denen die vorliegenden Disubstitutionsprodukte abgeleitet werden können, sowohl das 5-Chlor-2-nitranilin als das 4-Chlor-2-nitranilin nur mäßigen Ansprüchen in bezug auf Ö unlöslichkeit genügen, während das m-Nitro-p-toluidin verhältnismäßig gut ö lechte Farbstoffe liefert, wobei aber nicht vorauszusehen war, welchem dieser Produkte die vorliegenden ähnlicher sein würden. (D. R. P. 223 016. Kl. 22a. Vom 3./3. 1908 ab.) Kn. [R. 2330.]

[M]. Verf. zur Darstellung eines beizenfärbenden schwarzen Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 4-Chlor-2-aminophenols mit 1.8.5-Aminonaphtholsulfosäure vereinigt. —

Die bisher bekannten schwarzen Azofarbstoffe besaßen nicht die Echtheitseigenschaften, die in der Wollfärberei verlangt werden, neben genügender Löslichkeit und Egalisierungsvermögen. Außer diesen Ansprüchen sollen die Bäder völlig ausgezogen werden, weil Farbstoffe, denen diese Eigenschaften fehlen, für die Apparatenfärberei nicht brauchbar sind und bei nicht völligem Ausziehen das Weiterfärben auf denselben Bade erschweren oder unmöglich machen. Der vorliegende Farbstoff zeigt alle diese Eigenschaften, was um so überraschender ist, als die bisher bekannten Kombinationen von o-Aminophenolderivaten mit 1.8.5-Aminonaphtholsulfosäure (Patent 112 280, frz. Pat. 300 275) teils überhaupt nicht schwarz färben, teils nicht genügend echt sind, insbesondere nicht lichtecht. (D. R. P. 222 957. Kl. 22a. Vom 16./8. 1908 ab.) Kn. [R. 2117.]

[Basel]. Verf. zur Darstellung von substantiven in Substanz oder auf der Faser weiter diazotierbaren Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die durch Kombination von Aminobenzoyl-2 : 5-aminonaphthol-7-sulfosäure, Aminobenzoyl-2 : 5-aminonaphthol-1 : 7-disulfosäure, Aminoaryl-1 : 2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder Aminoaryl-5-oxy-naphthylthiazol-7-sulfosäure mit Monodiazoverbindungen erhältlichen Monoazofarbstoffe weiter diazotiert und mit einem Molekül einer Aminoarylpirazoloncarbonsäure kuppelt. —

Die erhaltenen Farbstoffe haben eine vorzügliche Affinität zur vegetabilischen Faser, die sie in kräftigen orangeroten bis blauroten Tönen anfärben. Durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln, insbesondere mit β -Naphthol, erhält man waschechte Färbungen ohne wesentliche Änderung der Nuance. (D. R. P. 223 643. Kl. 22a. Vom 16./3. 1909 ab.) Kn. [R. 2442.]

[By]. Verf. zur Darstellung von in Wasser löslichen Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen von Sulfo- und Carbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe mit 3-Methyl-5-pyrazolon kuppelt. —

Von den Azoverbindungen des 3-Methyl-5-pyrazolons sind bisher nur solche bekannt gewesen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit für Färbereizwecke nicht geeignet waren. Man erhält mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff von klarer gelber Nuance, die grünstichiger ist als die des entsprechenden Produktes aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Die Farbstoffe aus den entsprechenden diazotierten o-Aminophenolderivaten liefern beim Nachchromieren sehr schöne rote Nuancen von guter Walk- und Lichtechtheit. (D. R. P. 223 596. Kl. 22a. Vom 24./4. 1908 ab.) Kn. [R. 2331.]

[A]. Verf. zur Herstellung von Sulfosäuren aromatischer Aminoazoverbindungen. Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes 217 935, darin bestehend, daß man an Stelle der Diazoverbindungen aromatischer Sulfosäuren hier die Tetrazoverbindungen aromatischer Sulfosäuren verwendet. —

Man erhält beispielsweise aus Diaminostilbendisulfosäure durch Tetrazotieren und Kuppeln mit p-Toluolsulfanilid einen Farbstoff, der Wolle gelb färbt. Durch Abspalten der Toluolsulfogruppe in der im Hauptpatent angegebenen Weise erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle orange färbt. Durch Diazotieren und Entwickeln mit β -Naphthol erhält man violette Färbungen. Ähnliche Resultate werden durch Verwendung anderer Diaminosulfosäuren anstatt der Diaminostilbendisulfosäuren erhalten. (D. R. P. 223 657. Kl. 22a. Vom 2./5. 1909 ab. Zusatz zum Patent 217 935 vom 24./10. 1908; vgl. Seite 333.) Kn. [R. 2309.]

[E]. Verf. zur Darstellung von Farbstoffen der Pyrazolonreihe. Abänderung des in der Hauptanmeldung B. 52 157, Kl. 22a geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindung der 3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfosäure bzw. des entsprechenden Hydrazins hier die analogen Bromverbindungen verwendet. —

Die mit den Farbstoffen der Hauptanmeldung hergestellten Produkte zeichnen sich durch eine außergewöhnlich grünstichige Nuance, sowie durch eine besonders gute Lichtechtheit aus.

Es hat sich nun gezeigt, daß man zu Farbstoffen von gleich wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man für die Darstellung dieser Produkte an Stelle der Diazoverbindung der 3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfosäure, sowie deren Hydrazin die entsprechenden Bromderivate verwendet. Bromsubstituierte Tartrazine sind bisher überhaupt nicht bekannt. Dabei ist die als Ausgangsmaterial benutzte 3-Brom-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfosäure technisch einfacher und billiger herzustellen als das entsprechende im Hauptpatent verwendete Chlorderivat. (D. R. P.-Anm. B. 56 432. Kl. 22a. Finger. 20./11. 1909. Veröffentl. 25./4. 1910. Zus. z. Anm. B. 52 157. Kl. 22a. Vgl. Seite 960. Sf. [R. 2802.]

[By]. Verf. zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten. Abänderung des durch Patent 210 019 und dessen Zusatzpatent 212 436 geschützten Verfahrens zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man, anstatt die Bernsteinsäure bzw. deren Derivate mit 2 Molekülen eines Aminoanthrachinons zu kondensieren, hier die Kondensationsprodukte aus 1 Mol. Bernsteinsäure bzw. deren De-

rivaten und 1 Mol. eines Aminoanthrachinons mit einem weiteren Molekül des gleichen oder eines anderen Anthrachinons kondensiert. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß die Reaktion nach dem Hauptpatent und dem früheren Zusatz in zwei Phasen verläuft. Bei Benutzung desselben Aminoanthrachinons für beide Phasen bilden sich Produkte, die mit denen des Hauptpatentes identisch sind, anderenfalls gemischte Derivate von ähnlichen Eigenschaften. Die beschriebenen Farbstoffe bilden eine rote Küpe, aus der Baumwolle in rotgelben bis orange Tönen angefärbt wird. (D. R. P. 223 510. Kl. 22b. Vom 2./6. 1908 ab. Zusatz zum Patent 210 019 vom 1./5. 1908; diese Z. 22, 1283 [1909].) Kn. [R. 2290.]

Ed. Laube und J. Libkind. Versuche zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen der Anthrachinonreihe. V. (Berl. Berichte 43, 1730—1734. 11./6. 1910. Genf.) Das durch Kondensation von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol mit 1- bzw. 2-Amidoanthrachinon und Reduktion erhaltene 2'.4'-Diamido-1-bzw. -2-Anilidoanthrachinon wurde mit Schwefel- und Natriumsulfid erhitzt. Hierbei reagiert die 1-Verbindung verhältnismäßig leicht, die 2-Verbindung liefert verschiedene Produkte und nur ganz wenig eines schwefelhaltigen Körpers. Bei der Kondensation mit Schwefel wird der Analyse nach eine Amidogruppe abgespalten, und die basischen Eigenschaften dieser Thiazinderivate sind stark zurückgedrängt. Das 1-Anthrathiazin, der Schwefelfarbstoff aus 2'.4'-Diamido-1-anilidoanthrachinon, färbt Baumwolle in sehr echten grünen Tönen an. Die Lösung des Farbstoffs aus der 2-Verbindung in Natriumsulfid färbt Baumwolle direkt in echten, schönen braunen Tönen. rn. [R. 2540.]

[By]. **Verf. zur Darstellung nachchromierbarer Aurindicarbonsäuren**, darin bestehend, daß man Methylen-di-o-salicylsäure oder Methylen-di-o-kresotinsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln mit solchen Phenolen mit freier p-Stellung kondensiert, welche in den o-Stellungen zum Hydroxyl eine oder zwei indifferente Gruppen enthalten, oder daß man zuerst die genannten Komponenten bei Gegenwart von Oxydationsmitteln zu Leukosäuren kondensiert und diese dann oxydiert oder die entsprechenden Hydrole mit den genannten Phenolen kondensiert und die Kondensationsprodukte oxydiert bzw. Formaldehyd, Methylal oder Methylalkohol mit den genannten Phenolen einer gemeinsamen Oxydation unterwirft. —

Während die nachchromierbaren Farbstoffe aus p-p-Dioxydiphenylmethan mit Phenol, Resorcin u. dgl. an Schönheit und Farbkraft der Aurindicarbonsäure aus 3 Mol. Salicylsäure (Patent 49 970) nachstehen, sind die vorliegenden Produkte, bei denen durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro- u. dgl. substituierte Phenole verwendet werden, gegenüber allen diesen Farbstoffen durch größere Klarheit ausgezeichnet. Man erhält auf Wolle beim Nachchromieren rote bis blaviolette Färbungen. (D. R. P. 223 337. Kl. 22b. Vom 11./5. 1909 ab.) Kn. [R. 2308.]

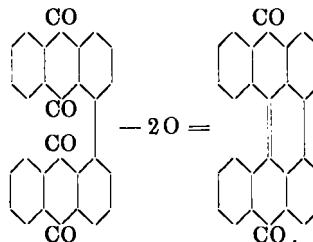
[By]. **Verf. zur Darstellung von Flavopurpurin.** Abänderung des durch Patent 205 079 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Flavopurpurin aus Anthraflavinsäure bzw. Anthrachinon-2.6-disulfosäure, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle

eines großen Überschusses der Alkalilaugen von 30—50% hier solche Mengen dieser Alkalilaugen verwendet, daß auf 1 Teil Anthraflavinsäure bzw. Anthrachinon-2.6-disulfosäure weniger als 20 Teile Alkali entfallen, oder daß man die Verschmelzung mit Laugen von noch geringerer Konzentration durchführt. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß zur Überführung der Anthraflavinsäure in Flavopurpurin wesentlich weniger konz. Alkali genügt als im Hauptpatent und im Patent 194 955 angegeben, wo Alkalilösungen von 30—50% in großem Überschuß benutzt wurden, der hier ebenfalls nicht erforderlich ist, oder die Anthraflavinsäure mit sehr hoch konz. Alkalilösungen über 200° verschmolzen wurde. (D. R. P. 223 103. Kl. 22b. Vom 2./4. 1908 ab. Zusatz zum Patent 205 097 vom 12./12. 1907; diese Z. 22, 218 [1909].) Kn. [R. 2118.]

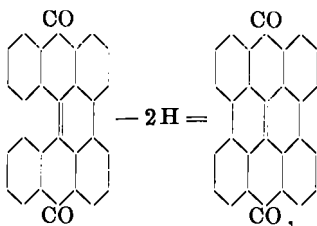
J. Potschiwanscheg. Zur Kenntnis der blauen Küpe des Flavanthrons. (Berl. Berichte 43, 1748 bis 1750. 11./6. 1910. Graz.) Aus der mittels Natronlauge und Natriumhydrosulfid erhaltenen blauen Flavanthronküpe wurde durch p-Brombenzoylchlorid ein Mono-p-brombenzoyldihydroflavanthron gewonnen, bei dem der Acylrest am Sauerstoff sitzt. rn. [R. 2536.]

R. Scholl und J. Mansfeld. meso-Benzdianthron (Helianthron), meso-Naphthodianthron und ein neuer Weg zum Flavanthron. (Berl. Berichte 43, 1734—1746. 11./6. 1910. Graz.) Versuche, das u. a. in der Kupferschmelze des 2-Methyl-1-jodanthrachinons entstehende 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl durch konz. Schwefelsäure von Kupferjodür und unverändertem Kupfer zu trennen ergeben, daß das Dimethyldianthrachinonyl vollkommen verändert und in eine in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Verbindung verwandelt wird. Beim 1.1'- oder α -Dianthrachinonyl wurde gefunden, daß Kupferpulver bei Gegenwart konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht in der Weise reduzierend wirkt, daß unter Verlust zweier Sauerstoffatome ein Zweikernchinon entsteht entsprechend dem Schema



Diese Verbindung wird als 1.9—1'.9'- oder meso-Benzdianthron bezeichnet, sie ist von gelber Farbe und gibt beim Erwärmen mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung eine smaragdgrüne Küpe, deren Anfärbungen auf ungebeizter Baumwolle an der Luft wieder in Gelb umgewandelt werden. Da meso-Benzdianthron die beiden Chromophore in konjugierter Lage enthält, liefert es nur eine einzige Reduktionsstufe vom Anthrahydrochinontypus und nur eine einzige — grüne — Küpe, aus welcher durch p-Brombenzoylchlorid ein Di-p-brombenzoyldihydro-mesobenzdianthron entsteht. Das meso-Benzdianthron verwandelt sich beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140—145° unter Ver-

lust zweier Wasserstoffatome quantitativ in ein noch höher kondensiertes Derivat des Dianthrone



das als 1.9.8—1'.9'.8' oder meso-Naphthodianthron bezeichnet wird. Es läßt sich durch alkalisches Natriumhydrosulfit allein nicht in Lösung bringen, langsam dagegen durch nachträglichen Zusatz von Zinkstaub unter Bildung einer orange- bis fleischroten Küpe, die ungebeizte Baumwolle orangerot färbt. Diese Färbung wird an der Luft in Gelb verwandelt. Bei der Nitrierung des 1.1'-Dianthrachinonyls wurde ein Gemisch von Dinitroderivaten erhalten, deren Reduktion mittels Schwefelkalium Flavanthron, freilich nur in Spuren, gab. Es muß bei der Nitrierung das bisher unbekannte 2.2'-Dinitro-1.1'-dianthrachinonyl entstanden sein, welches dann bei der Reduktion zur Bildung des bekanntlich spontan in Flavanthron übergehenden 2.2'-Diamino-1.1'-dianthrachinonyls Veranlassung gibt. Beschrieben wird noch das Tetrabrom-1.1'-dianthrachinonyl und das Tetrabrommesobenzdianthron. *rn.* [R. 2537.]

[By.] **Verf. zur Darstellung eines Farbstoffes der Gallocyaninreihe.** Abänderung des durch das Patent 192 971 und dessen Zusatzpatent 200 074 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines Farbstoffes der Gallocyaninreihe, darin bestehend, daß man an Stelle des gewöhnlichen Gallocyanins hier das Gallocyanin aus Nitrosodiäthylanilin und Gallussäure als Base oder in Form seiner Salze zwecks Abspaltung der Carboxylgruppe bei Gegenwart von Lösungs- oder Suspensionsmitteln, mit oder ohne Zusatz von neutralen Salzen, erhitzt. —

Man erhält einen Farbstoff, der einen wesentlich klareren und blauerem Chromlack bildet als derjenige des Hauptpatentes. Das bisher technisch unzulängliche, als Ausgangsmaterial benutzte Diäthylgallocyanin wird nach Patent 217 397 erhalten. Man erhält den gleichen Farbstoff bei Behandlung dieses Diäthylgallocyanins nach dem Patent 201 149 oder 205 215. (D. R. P. 222 993. Kl. 22c. Vom 13./3. 1909 ab. Zusatz zum Patent 192 971 vom 1./9. 1906; diese Z. 21, 1198 [1908].)

Kn. [R. 2104.]

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel. **Verf. zur Darstellung von Leukofarbstoffen der Gallocyaninreihe,** darin bestehend, daß man Hydroxylamin als Base oder in Form seiner Salze bei Gegenwart von säurebindenden Substanzen in geeignetem Medium auf Gallocyaninfarbstoffe einwirken läßt und die so erhaltenen Kondensationsprodukte ev. nach vorangehender Entcarboxylierung durch Behandeln mit den üblichen Reduktionsmitteln in eine für Druckzwecke geeignete Form überführt. —

Auf Chrombeize erzeugen diese Derivate schöne blaue Nuancen, die viel blauer sind wie die entsprechenden Ausgangsfarbstoffe. (D. R. P.-Anm. F. 29 647. Kl. 22c. Einger. 4./4. 1910. Ausgel. 21./7. 1910.) *Kieser.* [R. 2800.]

Desgl., darin bestehend, daß man Aralkylamine in geeigneten Medien, vorzugsweise in Gegenwart von Luft oder einer leicht reduzierbaren Substanz auf Gallocyaninfarbstoffe einwirken läßt und die so erhaltenen Kondensationsprodukte ev. nach Entcarboxylierung durch Behandeln mit den üblichen Reduktionsmitteln in Leukoderivate überführt. —

Es entstehen Produkte, die sich in konz. Schwefelsäure statt blau, wie die nach D. R. P. 57 459, 64 387, 65 000, 69 546 erhältlichen analogen Alkylverbb., mit roter Farbe lösen. Diese Produkte haben demnach wahrscheinlich dieselbe Konstitution wie die Kondensationsprodukte aus Arylaminen und Gallocyaninen, was auch dadurch bewiesen zu sein scheint, daß sie durch Erwärmen mit verd. Säuren, unter Austausch der Aralkylaminogruppe durch die Hydroxylgruppe, Oxygallocyanine liefern. Die neuen Aralkylaminogallocyanine sind in Alkalien kaum und in sehr verd. Säuren sehr wenig löslich, können aber in leicht lösliche Leukoderivate übergeführt werden durch Reduktion mit den üblichen Reduktionsmitteln. Diese löslichen Derivate geben auf Chrombeize schöne grünblaue Nuancen. (D. R. P.-Anm. F. 29 689. Kl. 22c. Einger. 11./4. 1910. Ausgel. 25./7. 1910.) *Sf.* [R. 2801.]

[Basel.] **Verf. zur Darstellung von orange färbenden schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe,** darin bestehend, daß die durch Verschmelzung von 2-Methylanthrachinon oder ω -Halogen-2-methylanthrachinon mit Schwefel bei unter 300° liegenden Temperaturen erhältlichen Rohfarbstoffe nacheinander der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Hypochlorit unterworfen werden.

Während bei der Behandlung von Hypochloriten allein (Patente 209 233 und 209 231) gelbe bis rötlichgelbe Küpenfarbstoffe entstehen, bilden sich nach vorliegendem Verfahren orangegelbe Farbstoffe. (D. R. P. 223 176. Kl. 22d. Vom 6./2. 1909 ab.) *Kn.* [R. 2289.]

[By.] **Verf. zur Darstellung von Tri- und Tetrabromindigo,** darin bestehend, daß man Indigo oder niedriger gebromten Indigo in konz. Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur mit den entsprechenden Mengen Brom behandelt. —

Bei der Bromierung von Indigo in wässriger Schwefelsäure (Patente 151 866, 154 511) war die Einführung von mehr als zwei Atomen Brom ohne weitgehende Zersetzung des Farbstoffs nicht möglich. Die Verwendbarkeit der konz. Schwefelsäure, die natürlich nur bei niedrigen Temperaturen brauchbar ist, war nicht vorauszusehen, weil nach dem frz. Patent 375 514 zur Herstellung höher bromierter Indigos hohe Temperaturen notwendig sind. Die nach letzterem Verfahren erhaltenen Bromindigos sind von den vorliegenden verschieden. (D. R. P. 223 544. Kl. 22e. Vom 5./10. 1907 ab.)

Kn. [R. 2332.]