

Gewebe. A. Hopkins, Chelsea, Mass. Amer. 1 019 473.

Verf. zur Dekoration von Geweben. Pénicaud & Malatre. Frankr. 437 871.

Färben mit Halogenindigofarbstoffen auf Pflanzfasern. [C]. Belg. 242 335.

Haarfarbe. R. Wolfenstein und J. Colman. Übertr. [A]. Amer. 1 019 576.

Zusammengesetzter **Karton.** L. H. Baekeland. Übertr. General Bakelite Co., Neu-York, N. Y. Amer. 1 019 406.

Leukochlinizarin. [By]. Frankr. 437 970.

Leukoderivate. [M]. Frankr. 437 809.

Verf. und Einr. zur Herst. von marmoriertem **Papier** und **Karton.** Anders & Anders. Frankr. 437 945.

Masse zum Auffärben von weißem **Schuhzeug.** G. Bernhardt, Neuenkirchen. Österr. A. 1482/1911.

Selen- und tellurhaltige Farbstoffe. Von Wassermann & Wassermann, Berlin. Belg. 241 950.

Brauner Tetrazolfarbstoff. O. Günther. Übertr. [By]. Amer. 1 019 321.

Verf. und App. zum Appretieren von **Textilgewebe.** Rushworth. Engl. 16 595/1911.

Braune tertiäre Trisazofarbstoffe. [By]. Österr. A. 4150/1911.

Direkte Verwertung der **Wollwaschwässer** für die Herst. von Seife. Schott, Triest. Belg. 241 921.

Verschiedenes.

Elektrische **Akkumulatoren.** Marino. Engl. 23 265/1911.

Desinfektionsapp. Goodhue. Engl. 5724/1911.

Elektrode. Ch. A. Ernst. Übertr. General Electric Co., Neu-York. Amer. 1 019 443.

Elektrolytanode. H. E. Beach, Birmingham. Amer. 1 019 588.

App., um zwischen einer **Flüssigkeit** und einem

Gemenge von Gas oder Dämpfen eine capillare Berührungsfläche mit Zirkulation des Gases und der Flüssigkeit zu erhalten. Lelarge. Frankr. Zusatz 15 153/414 720.

App. zum Mischen von **Flüssigkeiten** in bestimmten Verhältnissen. Kent. Engl. 5400/1911.

Einr. zum Erhitzen oder zur Elektrolyse von **Flüssigkeiten.** Brockdorff, Witzmann, Berlin. Österr. A. 8934/1910.

Handfeuerlöscher. Kronenberg & Co. Frankr. 437 878.

Verhinderung der Bildung von **Kesselstein.** Brazda, Schückher & Richter. Engl. 5246/1912.

Kohlenelektrode. Ch. A. Hansen. Übertr. General Electric Co., Neu-York. Amer. 1 019 463.

Herst. und Bhdlg. von **Krystallen.** Peten, Berchem-Antwerpen. Belg. 239 650.

Hydraulischer App. zum Aussaugen oder Extrahieren von **Luft, Gasen** oder Dämpfen. W. J. Frame. Übertr. Hydro-Vacuum Ltd., Glasgow. Amer. 1 019 241.

Verf. und Vorr. zum Absaugen und Verdichten von **Luft, Gasen** oder Dämpfen. E. Birawer, Berlin. Österr. A. 2392/1910.

Filterelemente für **Luftreiniger.** Combevale. Frankr. 437 978.

Vereinfachtes akustisches **Pyrometer.** Costa, Rio de Janeiro. Belg. 238 777.

Elektroden für galvanische **Sekundärzellen.** Pörscke & Achenbach. Engl. 10 264/1911.

Zentrifugalsammler und -scheider für **Staub.** Perdrizet & Renmele. Frankr. 437 971.

Sterilisierapp. J. H. Scott, San Diego, Cal. Amer. 1 019 538.

Verdampfen, Erhitzen oder Kühlen dicker Flüssigkeiten. Brandt. Frankr. 437 997.

App. zur mechanischen Bhdlg. von unreinem **Wasser** und Flüssigkeiten im allgemeinen. Linden, Brüssel. Belg. 242 126.

Verein deutscher Chemiker.

Mitteilungen der Geschäftsstelle.

Von der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie ging uns eine Einladung zur Teilnahme an ihrer Hauptversammlung für die Mitglieder unseres Vereins zu, wovon wir hiermit Kenntnis geben. Wir verweisen auf die kurze Notiz unter der Rubrik „Aus anderen Vereinen“ auf S. 584 und auf den

im nächsten Heft erscheinenden Auszug aus der vorläufigen Tagesordnung.

Dem vorigen Heft 13 unserer Zeitschrift lagen die Einladungen zur Hauptversammlung in Freiburg i. Br. bei, worauf wir die Mitglieder unseres Vereins besonders aufmerksam machen.

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

G. Rupp. Die **Maxquelle** in Bad Dürkheim a. H. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 23, 56—59. 15./1. 1912. [15./12. 1911]. Karlsruhe.) Nach dem Ergebnis der Untersuchung muß die Maxquelle in Dürkheim, die im Deutschen Bäderbuch bisher als erdnatriatischer Kochsalzsäuerling bezeichnet war, zufolge ihres Gehaltes von 0,017 35 g Arsen trioxyd im Kilogramm zu den starken Arsenquellen gezählt werden. Bezüglich ihres Arsengehaltes nimmt sie unter allen Mineralquellen Deutschlands die erste Stelle ein. C. Mai. [R. 656.]

[M]. Verf. zur Darstellung von **p-Amino-m-oxyarylsäuren**, darin bestehend, daß man die Azofarbstoffe, welche sich von den p-Diazo-m-oxyarylsäuren ableiten, mit Reduktionsmitteln bis zur Entfärbung behandelt. —

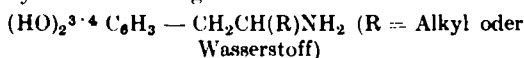
Es kommt darauf an, daß man die Einwirkung der Reduktionsmittel unterbricht, sobald durch die Entfärbung das Verschwinden des Azofarbstoffes angezeigt ist. Bei weiterer Einwirkung der Reduktionsmittel entstehen durch Veränderung der Atomgruppe AsO_3H_2 andere Derivate. Die Reduktion kann durch Eisen, Zink, Zinn, Aluminium usw. bewirkt werden; man kann auch Hydrosulfit verwenden, nur muß in diesem Falle nach erfolgter Farbstoffspaltung ein gegebenenfalls vorhandener Überschuß an Hydrosulfit zerstört werden, um eine gleichzeitige Einwirkung des Reduktionsmittels auf den Arsensäurerest zu verhindern. (D. R. P. 244 166. Kl. 12q. Vom 22./10. 1910 ab. Ausgeg. 4./3. 1912.) r/f. [R. 1087.]

[A]. Verf. zur Darstellung von **Salicylsäureallyl-ester**, dadurch gekennzeichnet, daß man den Allylrest in die Carboxylgruppe der Salicylsäure nach

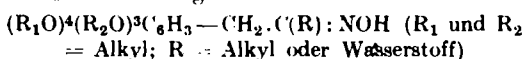
den für die Darstellung von Säureestern bekannten Methoden einführt. —

Die Tatsache, daß sich der Allylester der Salicylsäure in dieser einfachen Weise in glatter Reaktion, großer Reinheit und vorzüglicher Ausbeute erhalten läßt, ist durchaus überraschend, insbesondere mit Rücksicht auf eine Literaturstelle in den Ann. Chim. [3] 48, 289 (1856). Es ist dort angegeben, daß es sehr schwierig ist, die Ester des Allylkohols in vollkommener Reinheit zu erzeugen, und daß sich bei der Bildung der Ester fast stets Propylen oder andere feste oder flüchtige Nebenprodukte bilden. Andererseits zeigt aber auch der Salicylsäureallylester überraschende und wertvolle neue Eigenschaften; er unterscheidet sich nämlich von den bisher bekannten Salicylsäureestern durch seinen ganz eigenartigen Kräutergeuch, der ihn zu einer wertvollen Komponente für Riechstoffkompositionen macht. Sein Geruch erinnert weder an den der bekannten Salicylsäureester, noch an den der Allylverbindungen. Auch die pharmakologischen Eigenschaften des Esters sind völlig unerwartete, indem er sich bei innerlicher wie äußerlicher Darreichung als frei von Reizwirkungen erweist; dies steht im völligen Gegensatz zu der Tatsache, daß Alkylderivate bekanntlich häufig reizend oder in anderer Weise giftig wirken. (D. R. P. 244 208. Kl. 12g. Vom 4./11. 1909 ab. Ausgeg. 1./3. 1912.) *rf.* [R. 1085.]

Dr. Karl W. Rosenmund, Berlin, Dr. Carl Mannich, Friedenau b. Berlin, und Dr. Willy Jacobsohn, Hamburg. Verl. zur Darstellung von 3.4-Dioxyphenylalkylaminen. Weitere Ausbildung des durch Patentanmeldung R. 29 472. Kl. 12g. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier zwecks Darstellung von 3.4-Dioxyphenylalkylaminen der allgemeinen Formel:



die Oxime der allgemeinen Formel:



mit reduzierenden Mitteln behandelt und die so erhaltenen 3.4-Dialkoxyphenylalkylamine mit Mineralsäuren, vorzugsweise Jodwasserstoffsäure, zu den entsprechenden Dioxybasen verseift. —

Der glatte Verlauf der angegebenen Reaktionen war von vornherein nicht anzunehmen, da die bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiete recht ungünstig sind. Die Dioxyphenylalkylamine bieten technische Vorteile vor dem Adrenalin, da ihre Darstellungsweise einfacher und billiger ist; ferner besitzen sie auch Vorteile als Heilmittel, z. B. Haltbarkeit der Lösung, geringe Gültigkeit, lang anhaltende blutdrucksteigernde Wirkung. In den Beispielen sind Darstellung und Eigenschaften von β -[Dimethoxy-3.4- und β -[Dioxy-3.4-phenyl]-i-propylamin und von β -[Dimethoxy-3.4- und β -[Dioxy-3.4-phenyl]-äthylamin beschrieben. (D. R. P.-Ann. R. 29 608. Kl. 12g. Eing. 10./11. 1909. Ausgel. 19./2. 1912. Zus. zu 243 546; s. S. 493.) *H.-K.* [R. 1074.]

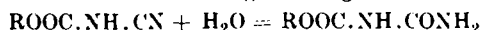
[Schering]. Verl. zur Darstellung von 2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure (Piperonylchinoninsäure), darin bestehend, daß man Anilin mit Piperonal und Brenztraubensäure kondensiert. —

Die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Phenylcinchoninsäure), die als Mittel gegen Gicht und Gelenkrheumatismus Anwendung findet, hat den Nachteil eines ziemlich bitteren Geschmacks. Es wurde nun gefunden, daß die bisher unbekannte 2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure (Piperonylchinoninsäure) bei gleicher therapeutischer Wirkung sich durch einen wesentlich besseren Geschmack auszeichnet, so daß die neue Verbindung vor der Phenylcinchoninsäure den Vorzug verdient. (D. R. P. 244 497. Kl. 12p. Vom 23./3. 1911 ab. Ausgeg. 7./3. 1912.) *rf.* [R. 1138.]

Fa. E. Merck, Darmstadt. 1. Verl. zur Darstellung von Allophansäureestern aus Cyanaminoameisensäureestern durch Einwirkung von Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man starke Säuren bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur anwendet.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die nach der Patentanmeldung M. 45 347, Kl. 12o, erhältlichen alkalischen Reaktionsflüssigkeiten in überschüssige Säure einfließen läßt. —

Die dem Verfahren zugrunde liegende Reaktion:



auf die höheren Homologen, insbesondere die aromatischen und hydroaromatischen, zu übertragen, ist noch nicht versucht worden (und die Möglichkeit einer solchen Übertragung war mit Rücksicht auf die leichte CO_2 -Abspaltung aus solchen Verbindungen zweifelhaft). Die Allophansäureester sind wegen ihres Krystallisationsvermögens, ihrer Geruch- und Geschmackslosigkeit und ihrer leichten Spaltbarkeit im Organismus zu Heilmitteln in hohem Maße geeignet. In den Beispielen sind Darstellung und Eigenschaften folgender Verbindungen beschrieben: Allophansäureäthylester, Guajacol-, Oxycampher-, Menthol- und Salicylsäuremethylester-allophanat. (D. R. P.-Ann. M. 45 348. Kl. 12o. Eing. 10./8. 1911. Ausgel. 26./2. 1912.)

H.-K. [R. 1073.]

Dr. Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld. Verl. zur Herstellung von wasserlöslichen, gleichzeitig Erdalkali- und Alkalimetall enthaltenden Salzen der Eiweißkörper und deren Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Valenzen der betreffenden Eiweißstoffe teils durch Calcium, Magnesium oder Strontium, teils durch Kalium, Natrium und Lithium absättigt oder aber auf die neutralen Calciumsalze der Eiweißkörper oder deren Derivate Fluoralkalisalze in der Menge einwirken läßt, daß nur ein Teil des Erdalkalimetalles durch Fluor gebunden wird, und diese Salze aus den so erhaltenen Lösungen durch Fällen mit Alkohol oder Aceton oder durch Eindampfen der Lösungen bei niedriger Temperatur in fester Form abscheidet. —

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Verbindungen sind therapeutisch wertvoll, da es mit ihrer Hilfe gelingt, Kalk und gleichzeitig kolloidal gelöstes Fluorcalcium in gelöstem Zustande dem Organismus zuzuführen. (D. R. P. 244 001. Kl. 12p. Vom 17./7. 1910 ab. Ausgeg. 1./3. 1912.) *rf.* [R. 1084.]

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg. Verl. zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus Amino-

acetylphenetidinen, Coffein und Mineralsäuren. Abänderung des durch Patent 243 069 geschützten Verfahrens zur Darstellung von leicht löslichen Doppelverbindungen des Coffeins, darin bestehend, daß an Stelle von Dialkylaminodimethylphenylpyrazolon Aminoacetylphenetidinen, an Stelle von aromatischen Säuren Mineralsäuren benutzt werden. —

Die neuen Doppelverbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich, in festem Zustande bilden sie weiße, krystallinische Pulver, welche sich sehr leicht in Wasser wieder lösen. Sie sind gegen Lackmus schwach sauer, gegen Methylorange neutral. Von Alkalien werden aus den Lösungen die Komponenten gefällt; Kohlensäure und andere Säuren sind ohne Einwirkung. Trocken erhitzt, dissoziieren die Doppelverbindungen. Wegen ihrer leichten Löslichkeit und neutralen Reaktion eignen sich die Lösungen zur subcutanen Anwendung. (D. R. P. 244 740. Kl. 12p. Vom 18./9. 1910 ab. Ausgeg. 12./3. 1912. Zus. zu 243 069 vom 6./1. 1910. Vgl. S. 494.)
r/. [R. 1139.]

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. Verf. zur Herstellung von Chininestern aromatischer Aminosäuren, darin bestehend, daß man Chinin in üblicher Weise in die betreffenden Aminoacetylderivate überführt. —

Die Chininester aromatischer Aminosäuren sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Sie wirken anästhesierend. (D. R. P. 244 741. Kl. 12p. Vom 8./10. 1910 ab. Ausgeg. 12./3. 1912.)

r/. [R. 1140.]

L. Rosenthaler. Die vegetabilischen Drogen Süddeutschlands. (Apothekerztg. 26, 885—889 [1911].)

Sturm. Die vegetabilischen Drogen Süddeutschlands. (Apothekerztg. 26, 1019 [1911].)

J. Kalb. Zur Chemie und Geschichte der Anästhetica. (Pharm. Ztg. 56, 880—881 [1911].)

Dr. Arthur Liebrecht, Frankfurt a. M. Verf. zur Herstellung von Desinfektionsmitteln, darin bestehend, daß man Chlor-m-kresol vom Schmelzpunkt 66° durch Lösungen von Seifen, Salzen sulfurierter Fette oder Fettsäuren in Lösung bringt. —

Es gelingt auf diese Weise, 20%ige Lösungen des Chlor-m-kresols herzustellen, was nicht voraussetzen war. (D. R. P. 244 827. Kl. 30i. Vom 23./2. 1908 ab. Ausgeg. 9./3. 1912.)
r/. [R. 1173.]

Dr. Max Eugling, Wien. 1. Vorrichtung zum Desinfizieren von Räumen mit einem Gemisch von Formaldehyd- und Wasserdampf, bei welcher die Formaldehyddämpfe durch Einwirkung von Formalinlösung auf Permanganat oder andere geeignete Reagenzien entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß ein das Reagens enthaltendes, zu erwärmendes Gefäß mit einem die Formalinlösung enthaltenden Gefäß durch ein Rohr verbunden ist, das durch einen erst bei etwa 50° oder einer höheren Temperatur schmelzenden Pfropfen verschlossen ist.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Formalingefäß im Reagensgefäß und beide in einem von außen zu beheizenden, Wasser enthaltenden Gefäß angeordnet sind. —

Erst wenn das Reagensgefäß hinreichend erwärmt ist, schmilzt dieser Stopfen und läßt die Formalinlösung zu dem warmen Reagens gelangen, wodurch eine sehr energische Entwicklung von

Formaldehyddämpfen hervorgerufen wird, die noch dadurch befördert werden kann, daß auch die Formalinlösung erwärmt wird. Die so entwickelten Formaldehyddämpfe läßt man nun gleichzeitig mit Wasserdampf in den bereits mit Wasserdampf gefüllten Raum strömen, wodurch in letzterem ein dichter, höchst energisch desinfizierend wirkender Nebel von Wasserdampf und Formaldehyddämpfen entsteht. (D. R. P. 244 328. Kl. 30i. Vom 2./5. 1911 ab. Ausgeg. 8./3. 1912.)
r/. [R. 1171.]

F. Bramig. Sterilisation im Apothekenbetriebe. (Pharm. Ztg. 56, 881—882 [1911].)

Erich Heinemann, Friedenau, und Daniel Kirschner, Berlin. Verf. zum Imprägnieren von mit Kautschukeinlagen versehenen Textilstoffen mit Superoxydsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Superoxydsalze, wie Perborate o. dgl., in Aluminiumsalzlösungen bei niedriger Temperatur gelöst, mit diesen Lösungen die Stoffe getränkt und darauf getrocknet werden, während zum Schutz von an den Stoffen angebrachten Kautschukeinlagen der zum Aufstreichen benutzten Kautschuklösung 5% Anhydroformaldehydanilin oder anderer ätherlöslicher Formaldehydverbindungen zugesetzt werden. —

Die Wirkung des Verfahrens beruht darauf, daß in dem imprägnierten Gewebe, wenn es bei gelinder Wärme mit Feuchtigkeit in Berührung kommt, wie z. B. bei Verwendung als Schweißblätter mit dem Schweiß, eine langsame, gleichmäßige Sauerstoffentwicklung eintritt. Der Sauerstoff wirkt in bekannter Weise auf die Ausscheidungsprodukte ein, indem er sie zersetzt und in indifferente, geruchlose Produkte überführt. Andererseits muß auch die Unterlage selbst gegen die Wirkung des Sauerstoffs geschützt werden. (D. R. P. 244 329. Kl. 30i. Vom 5./2. 1911 ab. Ausgeg. 7./3. 1912.)
r/. [R. 1172.]

I. 6. Physiologische Chemie.

A. Baudrexel. Über die Bedeutung der Enzyme für den Lebenshaushalt. (Wochenschr. f. Brauerei 28, 506—509 u. 518—521 [1911]. Institut für Gärungsgewerbe der landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.) Vf. gibt zunächst einige allgemeine Notizen über Feststellung des Begriffes Enzym, über die Wirkungsarten und Charakterisierung und über das Vorkommen der Enzyme. Es werden dann die durch Enzyme hervorgerufenen Spaltungsprozesse und Synthesen im tierischen und pflanzlichen Organismus kurz besprochen und schließlich wird auf die Tätigkeit der Enzyme bei den höheren Organismen näher eingegangen. Im besonderen wird die Tätigkeit der Enzyme bei der Verdauung und bei der darauffolgenden Assimilation der Nahrungsstoffe erörtert: Abbau der Nahrungsstoffe durch Enzyme und Aufbau der durch Spaltung aus den Nahrungsstoffen hervorgegangenen einfacheren Bausteinen zu komplizierten Produkten finden Erwähnung. — Dem Aufsatze ist eine Tabelle beigegeben, die das Vorkommen der verschiedenen Fermente in tierischen Organen und Sekreten der Wirbeltiere übersichtlich wiedergibt.

K. Kautzsch. [R. 694.]

Wilhelm Völtz. Über den Einfluß der Muskelarbeit auf die Alkoholausscheidung in Atmung und Harn. (Z. f. Spiritus-Ind. 34, 485—486, 499 [1911].) Die Publikation ist die Wiedergabe eines Vortrages, den W. Völtz vor der Berliner Physiologischen Gesellschaft, IX. Sitzung, am 7./7. 1911, gehalten hat. Über die Versuchsergebnisse der diesem Vortrage zugrunde liegenden Arbeiten haben wir bereits teilweise in Referatenform Bericht erstattet. Es sei daher hier im wesentlichen bloß auf diese interessanten Untersuchungen nochmals hingewiesen, die ein Thema behandeln, das bekanntlich schon seit langem die Physiologen beschäftigt — und das andererseits von großer praktischer Bedeutung ist. — Zusammenfassend möge nur folgendes hervorgehoben sein: Die Versuche an Hunden ergaben, daß auch vom arbeitenden Organismus die bei weitem größte Menge des aufgenommenen Alkohols — bei den gewählten Versuchsbedingungen — verwertet wurde, und daß aber bei Muskelarbeit, im Vergleich zur Ruhe, eine bedeutende Steigerung der Alkoholausscheidung statthatte. Unter besonderen Bedingungen, so nach größerer Alkohol- und Wasserzufuhr, bei gesteigerter Atemleistung durch erhöhte Arbeitsleistung, durften die insgesamt zur Ausscheidung gelangenden Alkoholmengen 15% der Zufuhr erheblich übersteigen. K. Kautsch. [R. 4235.]

Erwin W. Mayer. Fortschritte auf dem Gebiete der Chlorophyllechemie. (Chem.-Ztg. 35, 1341—1343, 1354—1356, 1364—1365 [1911].)

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

Ewald Pyhäälä. Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Naphthalogie. (Z. f. Kolloide 9, 209 bis 216 [1911]. Baku.) Die Naphthalogie hat bis jetzt verhältnismäßig wenig die kolloidchemischen Vorgänge berücksichtigt, und doch wird es die Aufgabe der Kolloidchemie als Hilfswissenschaft sein, eine Reihe bis jetzt noch nicht geklärter Vorgänge und Erscheinungen auf diesem Gebiete, nicht nur wissenschaftlichen, sondern auch technischen Charakters, zu entwickeln und aufzuheben. Hat doch die Naphtha selbst, sowie die meisten ihrer Derivate, kolloiden Charakter; ferner spielen überall kolloidchemische Vorgänge, von der Entstehung des Rohöls an bis zur Raffination (Säuren, Laugen, Entfärben, Filtrieren) eine wichtige Rolle, und schließlich sind auch auf den Nebengebieten (Abwässer, Straßensprengung, Bohröle, Salben, Desinfektionsmittel, Öltorfrikettfabrikation, Seifenindustrie) kolloidchemische Fragen zu berücksichtigen. Von den kolloidchemischen Arbeitsmethoden würden u. a. in Betracht kommen: Ausflockung durch Elektrolyte, Zentrifugieren, Adsorption durch Sole und Gele, Adsorption mit sekundären Erscheinungen, wie Polymerisation usw., fraktionierte Ausflockung, Sedimentation, Filtration usw.

R—L. [R. 664.]

C. Engler. Die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls. (Petroleum 7, 399—403 [1912].) Man ist in den letzten Jahren fast allgemein von der Annahme eines plötzlichen oder auch nur direkten Überganges organischer Reste in Erdöl abgekomen

und dafür zu der eines allmählichen Umwandlungsprozesses über verschiedenartige Zwischenstadien fester, halbfester bis flüssiger Bitumen übergegangen. Dabei lassen sich in dem langen chemischen Verlaufe dieses Bituminierungsprozesses zwei Hauptperioden unterscheiden: 1. Der Übergang der Fett-, Wachs-, Harz- usw. Reste über lösliche Übergangsformen in unlösliches, hochmolekulares Bitumen, 2. den Abbau dieser hochmolekularen Bitumen durch Wirkung von Wärme (bei Druck) in lösliche Spaltstücke, deren letztes Stadium das Erdöl ist. Zur Charakterisierung und Einteilung der Zustandsformen dieser verschiedenen Bituminierungsphasen hat Vf. folgende Systematik vorgeschlagen:

I. **Ana bitumen**, das noch im Werden begriffene Bitumen, wozu u. a. Sapropelwachs, Seeschlickbitumen, rohes Montanwachs und Pyropissit, auch Adipocire zu zählen sind; ob Ozokerit, ist noch fraglich. Sie bestehen aus Wachstern, freien Säuren mit schon mehr oder weniger Kohlenwasserstoffen, sind in Benzol, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

IIa. **Poly bitumen**, das durch Polymerisation und Kondensation unlöslich gewordene Endprodukt des Anabitumens. Hierzu müssen die meisten in Gesteinen verteilten Bitumen (die unlöslichen Teile des Bitumens der Bogheadkohle, des Posidonomyenschiefers, des Menilitschiefers, des australischen Schiefers, des Schiefers von Autun u. v. a.) gerechnet werden. Sie bestehen aus hochpolymerisierten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, zumeist auch noch sauerstoffhaltigen Verbindungen.

IIb. **Kata bitumen**, der in Zerfall begriffene, unter Mitwirkung von Wärme löslich gewordene Teil des Polybitumens, der auch direkt aus Anabitumen entstehen kann; er ist meist halbfest bis dickflüssig, geht beim Erwärmen durch Depolymerisation oder Spaltung in die niederen molekularen Kohlenwasserstoffe des Erdöls über und bildet den benzollöslichen Teil der unter IIa genannten Bitumen. Auch die dicken Bergteere gehören dazu.

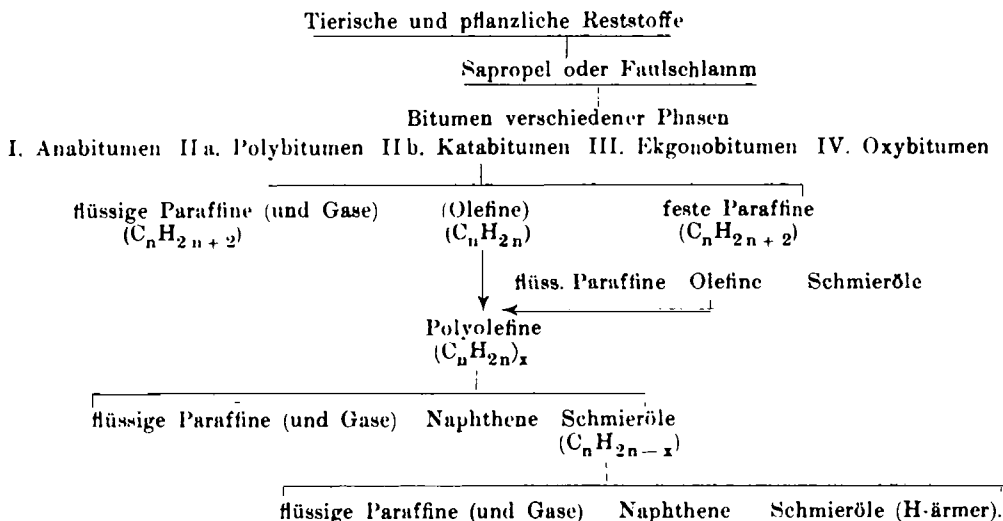
III. **Ekgonobitumen** oder Erdöl, im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehend.

IV. **Oxy bitumen** oder Asphalt, durch Oxydation und Polymerisation aus dem Ekgonobitumen entstanden, kann aber auch direkt aus den übrigen Zwischenstufen gebildet sein. Hierzu gehören auch noch der Asphaltit, die Glanzpeche, wahrscheinlich der Albertit, Grahamit und Gilsomit.

Diese sämtlichen Übergangsformen sollen mit der Bezeichnung „Bitumen“ zusammengefaßt werden. Bei der Umwandlung des Ekgonobitumens, wohl auch noch des Katabitumens, in die einzelnen Öltypen (Bildung von Naphthenölen aus den Methanölen, Bildung der Schmieröle usw.) wirken Temperaturänderungen, Druck, Zeit, Polymerisationserscheinungen, vielleicht auch Katalysatoren als Faktoren mit. Die Überführung des hochmolekularen Polybitumens in die Abbauphasen bedarf der Energiezufuhr, sie ist also ein „gewaltsamer Prozeß“, der in der Natur durch Temperatursteigerung herbeigeführt wird. Diese Temperatursteigerung läßt sich durch die mächtigen Auf- und

Überschiebungen, Längs- und Querwerfungen, die alle erdölführenden Gebiete kennzeichnen, erklären. Auf diese Weise bauen sich die hochmolekularen gesättigten Bitumen zu niedermolekularen gesättigten Methanölen und zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, besonders zu Olefinen ab. Letztere können sich isomerisieren oder, was wahrscheinlicher ist, polymerisieren. Die Polyolefine zerfallen

dann durch Wärme in gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe und in die wasserstoffärmeren Schmieröle, daneben aber auch schon in Naphthene, und die Schmieröle weiterhin in gasförmige und flüssige, leichtflüchtige, also niedermolekulare Methankohlenwasserstoffe, ferner in Naphthene und noch wasserstoffärmere Schmieröle. Schematisch dargestellt ergibt sich sonach folgende Übersicht:



In Wirklichkeit ist der Werdeprozeß freilich noch etwas komplizierter; wahrscheinlich haben wir es mit einer Summe höchst verwickelter Vorgänge zu tun, die sich in Millionen von Jahren ohne sehr starke zeitweise oder auch dauernde Temperatursteigerungen abspielen, und deren definitives Ende auch bei unseren natürlichen Erdölen noch nicht erreicht ist. Und wenn sich schon aus ein und demselben Rohmaterial Erdöle der verschiedensten Zusammensetzung bilden konnten, so wird die Sache dadurch noch komplizierter, daß auch das Rohmaterial selbst, je nach seiner Beschaffenheit, von Einfluß auf das schließlich entstandene Erdöl gewesen ist.

Die Wanderung der Erdöle, die sogenannte Migration, übt einen, wenn auch im allgemeinen nicht sehr erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften der Erdöle aus. Die meisten Erdöle sind übrigens überhaupt nicht oder doch nicht weit aus der produktiven Schicht gewandert.

Die Erdöl-gase bestehen hauptsächlich aus den Anfangsgliedern der Methanreihe, besonders aus dem Methan selbst; daneben enthalten sie meist noch Kohlendioxyd und Stickstoff (auch Äthylen?). Dagegen fehlen durchweg Acetylen und Wasserstoff. Damit stehen die Versuchsergebnisse des Vf. durchaus im Einklang. R—L. [R. 842.]

D. Lohmann. Über Schwefel im Erdöl. (Chem.-Ztg. 35, 1119—1120 [1911]. Minatitlan in Mexiko.) 1. Die Bestimmung des Schwefels im Erdöl. Für die Bestimmung des Schwefels in Erdölen sind die Methoden von Carius und die Tiegel-schmelzmethode ungeeignet. Die für Leuchtöle sehr gebräuchliche Lampenmethode von Engler ist bisweilen unsicher, da in manchen Ölen eine Konzentration des Schwefels im Leuchtöle während des Brennens stattfindet. Einwandfreie

Resultate gibt dagegen die Berthelot-Mahler'sche Calorimeterbombe, die sich für alle Öle gleich gut eignet, selbst für Benzin und Kerosin, wenn schon für raffinierte Benzine wenigstens 4, für Kerosine 2—4, für andere Destillate und für Rohöle 1—2 Verbrennungen notwendig sind, da wenigstens 0,01 g $BaSO_4$ zur Wägung gelangen müssen. Vf. schildert eingehend das von ihm seit Jahren erprobte Arbeitsverfahren. 2. Einfluß der Destillation auf den Schwefelgehalt des Erdöls. Beim Destillieren der schwefel- und asphaltreichen mexikanischen Erdöle findet eine allmähliche Anreicherung des Schwefels im Rückstande statt, während der Gehalt der aufeinanderfolgenden Fraktionen an Schwefel nicht in gleicher Weise regelmäßig ansteigt. Zugleich entweicht ein beträchtlicher Teil des Schwefels als Gas. R—L. [R. 171.]

M. A. Rakusin. Über die vergleichende Zusammensetzung von korrespondierenden Erdölen. (Petroleum 7, 288—289 [1911].) Nach den Untersuchungen des Vf. sollen „die prozentischen Ausbeuten an innerhalb gleicher Temperaturintervalle aufgefangenen Fraktionen bei korrespondierenden Rohölen den spezifischen Gewichten der letzteren und mithin auch deren Lagerungstiefen, indirekt proportional sein“.

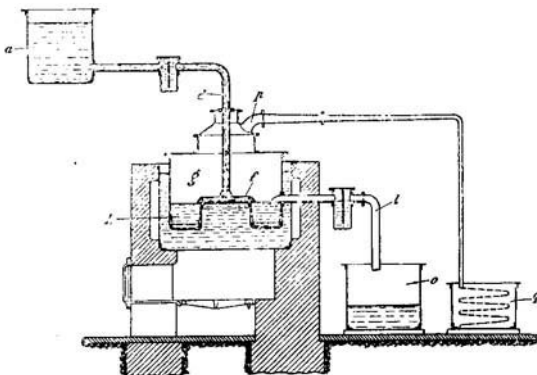
Die Destillate sind nur bis 250° abgenommen. Daß man aus spezifisch leichten Ölen eine größere Menge leichter siedender Destillate erhält als aus spezifisch schwereren, ist nicht gerade wunderbar; andererseits ist die Annahme des Vf., daß das spez. Gew. des Rohöls der Lagertiefe direkt proportional ist, durchaus nicht immer zutreffend.

R—L. [R. 663.]

Dampfkessel- und Gasometerfabrik, A.-G. vorm. A. Wilke & Co., Braunschweig. Vorr. zum

Entfernen von Wasser und Salzen aus rohem Erdöl, gekennzeichnet durch eine in einem mit Überlaufrohr versehenen Behälter erhöht angeordnete geheizte Pfanne. —

Das Rohöl fließt aus einem Vorratsbehälter a durch eine Rohrleitung d in ein Gefäß g hinein, in dem es auf eine erhöht liegende Pfanne f fällt, die von unten her erhitzt wird. Das Gefäß g weist um die Pfanne f herum einen ringförmigen Raum h auf, in den das entwässerte Rohöl herabfällt, und aus dem es durch ein Überlaufrohr l nach dem Sammelbehälter o abgezogen wird. Die Erwärmung der



Pfanne f erfolgt von unten her durch eine Feuerung unter Vermittlung eines Blei- oder Ölbad, dessen Schmelz- oder Siedepunkt der zu erzielenden Temperatur entspricht. Die in dem Gefäß g entwickelten Wasserdämpfe ziehen durch den Entbindungsstutzen p zum Kühler q, in dem sie niedergeschlagen werden. Um ein Zurückschlagen von Gasen in der Vorrichtung zu verhüten, baut man sowohl in die Zuleitung d als auch in das Abführrohr l einen Siphon ein. Das im Rohöl meist enthaltene Salz scheidet sich zum Teil auf der Pfanne f, zum Teil im Sammelraum h ab, aus denen es von Zeit zu Zeit entfernt werden muß. (D. R. P. 244 064. Kl. 23b. Vom 20./1. 1911 ab. Ausgeg. 4./3. 1912.)

rf. [R. 1091.]

Dr. Konrad Kublerschky, Eisenach. Verf. zur Destillation von Mineralölen oder dgl. mit überhitztem Wasserdampf. Vgl. Ref. Pat.-Anm. K. 47 971; diese Z. 24, 2182 (1911). (D. R. P. 243 386. Kl. 23b. Vom 20./5. 1911 ab. Ausgeg. 8./2. 1912. Zus. zu 240 878 vom 2./7. 1910.)

Ferd. Schulz. Über den Einfluß von Selen bei der Raffination der Mineralöle. (Chem.-Ztg. 35, 1129—1130 [1911]. Prag.) Eine österreichische Petroleumraffinerie hatte bei der Raffination von Petroleum und Paraffin mit Schwierigkeiten zu kämpfen, die angeblich von einem geringen Selengehalt der zur Raffination verwendeten Schwefelsäure herrührten. Nach den Feststellungen des Vf. findet tatsächlich eine Verfärbung des Petroleums beim Schütteln mit einer Schwefelsäure statt, die 0,5% Selen oder selenige Säure enthält, dagegen färbte sich reines Benzol oder Benzin bei der gleichen Behandlung nicht. Die Ursache der Verfärbung des Petroleums bei der Einwirkung der selenigessäurehaltigen Schwefelsäure scheint in einer direkten Oxydation zu suchen zu sein, obschon das bei der Raffination sich als rotes Pulver ausscheidende Selen auch durch Reduktion durch das vorhandene

Schwefeldioxyd gebildet sein kann. Eine ähnliche Verfärbung beobachtet man bei der Raffination mit Schwefelsäure unter Zusatz von Mangan-dioxyd; doch verhalten sich die einzelnen Oxydationsmittel in dieser Hinsicht recht verschieden, z. B. erhält man mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein besonders helles Petroleum.

R—L. [R. 169.]

C. Friedrich Otto. Dampfmaschinen-Zylinderöle. (Seifensiederztg. 38, 1175, 1237, 1285 [1911]. Hamburg.) Bis in die 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts hinein war Talg das vorherrschende Zylinder-Schmiermaterial, und auch heute noch werden vielfach Mischungen von Talg mit Mineralölen, sogenannte Verbund- oder Compoundöle, verwendet. Daneben gelangten auch Rüböl, Baumöl, Knochenöl und selbst Tran zum Schmieren der Zylinder zur Anwendung. Die jetzt hauptsächlich gebrauchten Mineralöle teilt man in zwei Gruppen ein, in dunkle, die sogenannten Vakuumöle, und in helle, die sogenannten Valvoline oder Valveöle; die erste Gruppe zerfällt wieder in die gewöhnlichen Zylinderöle und in die sogenannten Heißdampf-Zylinderöle. Für die mannigfachen Zwecke der Technik werden die verschiedenen von den Fabriken gelieferten Originalölmärken miteinander, gegebenenfalls auch mit Talg oder Rüböl gemischt. Vf. teilt zahlreiche Rezepte für solche Mischungen aus seiner Praxis mit, die sämtlich erprobt sind und sich bewährt haben.

R—L. [R. 667.]

F. Schwarz. Verfahren zur Bestimmung des Asphaltgehalts von Mineralölen, Erdölpechen u. dgl. (Chem.-Ztg. 35, 1417—1419 [1911]. Mitteilg. v. Materialprüfungsamt.) Die leichte Löslichkeit heller Mineralöle in Butanon (Methyläthylketon) läßt sich nach den Versuchen des Vf. vorteilhaft zum Ausschneiden von Asphalt aus dunklen Mineralölen benutzen; allerdings ist es notwendig, wasserhaltiges Butanon zu verwenden, da das Lösungsvermögen des reinen Präparats zu groß ist. Der Vf. gibt eine genaue Vorschrift für die Bestimmung von hartem Asphalt in dunklen Schmierölen mit wasserhaltigem Butanon. Er hat eine Anzahl von Ölen nach diesem, sowie nach den bisher üblichen Ätheralkohol- und Normalbenzinverfahren untersucht, wobei sich herausstellte, daß das Butanonverfahren höhere Werte gibt als das Normalbenzinverfahren, aber viel niedrigere als das Ätheralkoholverfahren. Nur wenn die Öle keine weichasphaltartigen Bestandteile enthalten, fallen die Werte nach dem letzten Verfahren und nach der Butanonmethode gleich hoch aus. Die Asphaltbestimmungen mit Butanon lassen sich rasch und ohne große Kosten ausführen; die Wiedergewinnung des Butanons erfolgt ohne Schwierigkeiten.

Auch aus den festen Rückständen der Erdöldestillation, aus Naturasphalt und anderen Bitumenarten läßt sich der reine Asphalt mit Butanon abscheiden und eine weitere Zerlegung der festen Bitumina ermöglichen, und zwar ohne daß eine chemische Veränderung der Einzelbestandteile eintritt. Die genaue Untersuchung der letzteren dürfte weitere Aufschlüsse über die chemische Natur der Asphalte liefern, vielleicht auch zur Klärung der Frage beitragen, welche Rolle dem Schwefel bei der Bildung und Verwendung der Asphalte zuzuschreiben ist.

Wasserfreies Butanon wurde auch als Ersatz für Alkoholläther zum Nachweis von Paraffin in Ceresin und zur Bestimmung von Paraffin in Mineralölen herangezogen. Über diese Versuche wird später berichtet werden. R—L. [R. 168.]

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Schmierölen. (Seifensiederztg. 38, 1433 [1911].) Die nach den „Tafeln zu den Bestimmungen über die Zollbehandlung der Mineralöle“ zusammengestellte „Tabelle zur Ermittlung der wahren Dichte von Schmierölen bei 15° aus der scheinbaren Dichte“ soll die Umrechnung bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels des Aräometers erleichtern. Die Tabelle umfaßt jedoch nur die Temperaturgrade von 16—50 $\frac{1}{2}$ °, die niederen sind fortgelassen; der benutzte Faktor für einen Grad ist 0,00068. Vf. macht auch noch auf einige weitere Fehlerquellen bei dieser Bestimmung aufmerksam (Meniscus, Weite der Standzylinder). R—L. [R. 680.]

Offermann. Viscositätsbestimmung kleiner Ölen im Englischen Viscosimeter. (Chem. Revue 18, 272—275 [1911].) Da der Ölchemiker häufig in die Lage kommt, die Viscosität von Ölen an winzigen Mustern zu bestimmen, hat Vf. die Umrechnungskoeffizienten bei Anwendung von nur 25 ccm Öl und einer Ausflußmenge von 10 ccm bei Temperaturen von 20 bzw. 50° für Maschinen-, Eisenbahnachsen- und Vulkanölen und von 50 bzw. 100° für Zylinderöle ermittelt und die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Die Zylinderöle, die unter sich größere Schwankungen zeigen, sind in besonderen Tabellen aufgeführt, auch sind noch einige weitere für Flüssigkeitsmengen von 50 ccm Füllung und 20 ccm Ausfluß beigelegt. Die unter Zugrundelegung der ermittelten Koeffizienten (7,27 bzw. 13,07 für Maschinenöle und 7,20 bzw. 7,48 und 12,90 für Zylinderöle) berechneten Viscositätswerte sind praktisch vollkommen genügend genau. R—L. [R. 668.]

Frank William Harbord, London. Verf. zur Abscheidung von festen Bestandteilen, insbesondere Paraffin, aus Petroleum, Schieferölen o. dgl. Vgl. Ref. Pat.-Ann. H. 53 376; diese Z. 24, 2448 (1911). (D. R. P. 244 564. Kl. 23b. Vom 22./2. 1911 ab. Ausgeg. 11./3. 1912.)

F. Breth. Über den Einfluß der Probenahme auf die Bestimmung des Stockpunktes von Paraffin. (Petroleum 7, 106—107 [1911]. Mezötelegd.) Ein Paraffin eignet sich um so besser zur Verwendung als Kerzenmaterial, je einheitlicher seine Zusammensetzung ist, je näher zusammen also die Stockpunkte seiner Komponenten liegen. Beim Erstarren des Paraffins in der Kerzenform findet bei nicht einheitlichem Material eine Fraktionierung statt, die eine Ungleichmäßigkeit und geringere Widerstandsfähigkeit der Kerze zur Folge hat. Es ist deshalb sehr wichtig, festzustellen, ob ein Paraffin eine einheitliche Fraktion darstellt, oder ob es aus Paraffinen von verschiedenen hohen Schmelzpunkten durch Mischen gewonnen wurde. Allerdings fehlt hierfür noch eine brauchbare Methode, doch gibt die Stockpunktsbestimmung in dieser Beziehung einigen Anhalt. Man findet nämlich in der Tafel eines durch Mischen hergestellten Paraffins an verschiedenen Stellen erheblich voneinander differierende Stockpunkte, während solche Unterschiede

bei einheitlichen Fraktionen nicht vorkommen. Man muß übrigens auch aus diesem Grunde bei der genauen Feststellung des Stockpunktes unbedingt eine ganze Tafel aufschmelzen. (Die vom Vf. beobachtete Erscheinung ist den Praktikern der sächsisch-thüringischen Mineralöl- und Paraffinindustrie seit langer Zeit bekannt, und es ist deshalb auch für die Schmelzpunktsbestimmung genau vorgeschrieben, von welcher Stelle einer Paraffintafel das zu prüfende Paraffinstückchen zu entnehmen ist; ein Aufschmelzen der ganzen Tafel ist deshalb nicht notwendig.) R—L. [R. 843.]

F. Sommer. Über die Anwendung der Formolitzreaktion in der Paraffinanalyse. (Petroleum 7, 409 bis 410 [1912]. Triest.) Von den Eigenschaften des Paraffins lassen sich die Neigung zum Vergilben und die Transparenz nicht leicht ziffernmäßig ausdrücken. Da indes diese beiden Eigenschaften vom Ölgehalte abhängen, so würden sie sich durch diesen ausdrücken lassen, wenn man eine praktische Methode für seine Bestimmung hätte. Vf. hat nun gefunden, daß man indirekt diesem Ziele durch die Ermittlung der Formolitzahl näher kommen kann. Es ergab sich, daß das Öl, das noch in jedem Paraffin enthalten ist, nur zum geringsten Teile aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, ferner daß es eine hohe Jodzahl (44,4) hat, sich zu 75% in Schwefelsäure löst und 63% Formolit gibt. Es wurde weiterhin festgestellt, daß reines Paraffin durch einen geringen Zusatz (0,7%) dieses Öls, das nur mit 15% Schwefelsäure raffiniert worden war, rasch vergilbt, während der gleiche Zusatz eines Öls derselben Herkunft, aus dem auch die ungesättigten Bestandteile durch die Formolitzreaktion entfernt worden waren, kein Vergilben zur Folge hatte. Dagegen waren beide Paraffinmuster gleichmäßig opak geworden. Man kann daher nach den bisherigen Resultaten die Bestimmung der Formolitzahl als ein gutes Kriterium zur Beurteilung dafür heranziehen, ob ein Paraffin zum Vergilben neigt oder nicht. Im internen Verkehr einer Fabrik, die stets das gleiche Rohprodukt verarbeitet, läßt sich vielleicht die Formolitzahl auch zur direkten Ölbestimmung benutzen. R—L. [R. 662.]

Leopold Barta. Zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Asphalt. (Petroleum 7, 158 bis 159 [1911]. Oderberg.) Die Übelstände der Originalmethode für die Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen und Asphalten nach Krämer-Sarnow (ungleiche Höhe und Unebenheit der Asphaltschicht im Röhrchen) will Vf. dadurch beseitigen, daß er den aufgeschmolzenen Asphalt in ein besonderes, an beiden Enden abgeschliffenes Röhrchen von 6 mm lichter Weite und genau 5 mm Höhe einfüllt und dieses durch einen kurzen Gummischlauch mit einem längeren (etwa 10 cm) Röhrchen von demselben inneren Durchmesser Glas an Glas verbindet. Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Resultate differieren in keinem Falle um +1°, und es lassen sich danach sowohl weiche Asphalte als auch hochschmelzende Pecher gleich zuverlässig untersuchen. R—L. [R. 685.]

Heinrich Loebell. Zur Untersuchung von Asphalten. (Chem.-Ztg. 36, 4—5, 22—23 [1912].) Wie die verschiedenen Petroleumarten außerordentlich in ihrer Zusammensetzung wechseln, so tun es auch

die Naturasphalte, die sich aus jenen gebildet haben. Die Naturasphalte setzen sich im wesentlichen aus Polymethylenen und deren Kondensations- und Polymerisationsprodukten zusammen; die Mischung dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe ist jedoch so kompliziert, daß es unmöglich ist, die einzelnen Individuen abzusondern und zu kennzeichnen. Ferner können selbst Bitumina von genau der gleichen Zusammensetzung so verschieden in ihrem Wert als Straßenpflastermaterial sein, daß, während das eine sich vorzüglich dazu eignet, das andere völlig unbrauchbar ist. Um nun ein praktisch brauchbares Produkt auch aus einem minder guten Rohmaterial herzustellen, werden dem Naturasphalt als Flußmittel-Petrolasphalte zugesetzt. Aber auch die letzteren sind in ihren Eigenschaften recht verschieden, zumal bei ihnen außer der Qualität des Rohöls auch der Destillationsprozeß eine wesentliche Rolle spielt. Es ist deshalb recht mißlich, aus der chemischen Analyse auf die Herkunft und Zusammensetzung eines zu untersuchenden Asphalts zu schließen. Die Amerikaner fragen aus diesem Grunde bei der technischen Analyse eines solchen auch nicht danach, ob Natur- oder Petrolasphalt oder eine Mischung beider und in welchem Verhältnisse vorliegt, sondern die Untersuchung hat lediglich den Zweck, festzustellen, ob das Material zur Herstellung eines guten Pflasters brauchbar ist oder nicht. Vf. kann nach seinen Erfahrungen der Ansicht von Marcussen und Eickmann nicht zustimmen, nach der sich Natur- und Petrolasphalte nach der Menge der öligen Anteile und deren Beschaffenheit beurteilen lassen sollen, da einmal der Gehalt an öligen Anteilen nicht von der Menge, sondern hauptsächlich von der Art des Petrolasphalts abhängt, und ferner aus einem geringen Gehalte an Paraffin durchaus noch nicht auf die Abwesenheit von Petrolasphalt geschlossen werden könne. Es gibt eben zahlreiche Erdölrückstände, die fast paraffinfrei sind, für die aber gerade die Asphaltindustrie lebhaftes Interesse hat. R—L. [R. 172.]

II. 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

E. M. Nelson. Die quantitative Bestimmung von Ketonen in ätherischen Ölen. (J. Ind. Eng. Chem. 3, 588 [1911].) Die von Walther (Pharm. Zentralh. 41, 613) zur Bestimmung von Citral und Carvon vorgeschlagene Titrimethode ist vom Vf. auch für die Bestimmung von Carvon, Pulegon, Campher, Thujon, Menthon, Fenchon und Benzaldehyd angewandt worden. Zu diesem Zweck werden 1 oder 2 g Substanz im Wasserbade am Rückflußkühler mit 35 cem Hydroxylaminchlorhydratlösung (20 g Hydroxylaminchlorhydrat, 30 cem Wasser und 125 cem aldehydfreier Alkohol) und 2 g Natriumbicarbonat erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird mit 6 cem Salzsäure versetzt und auf $\frac{1}{2}$ l verdünnt. Eine bestimmte Menge der filtrierten Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge und Methylorange als Indicator neutralisiert, sodann wird mit Phenolphthalein als Indicator das überschüssige Hydroxylamin mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert. Die mit den verschiedenen Ketonen erhaltenen Resultate waren befriedigend, nur Fenchon gab zu niedrige Werte. Zur Bestimmung von

Ketonen in ätherischen Ölen darf die Methode nicht ohne weiteres angewandt werden, es muß zuerst untersucht werden, wie das Hydroxylamin auf die anderen Bestandteile der Öle einwirkt. Nur bei den Ölen, deren Hauptbestandteil Carvon, Campher, Pulegon oder Thujon ist, scheint das Verfahren ziemlich sichere Resultate zu geben.

are. [R. 689.]

J. Marcussen. Die Prüfung des Terpentinsöls auf Reinheit. (Mitteil. v. Materialprüfungsamt 29, 479—496 [1911].) Als Verfälschungsmittel des Terpentinsöls dienen: Kienöl, Benzin, Benzol und Homologe, Tetrachlorkohlenstoff, regeneriertes Terpentinsöl, Harzessenz. Zur Feststellung dieser Zusätze empfiehlt Vf. folgenden Analysengang: Man bestimmt zunächst das spez. Gew.; liegt dies bei 15° beträchtlich außerhalb der Grenzen 0,865—0,875 (abgesehen von alten ranzigen Terpentinsölen), so ist das Öl verfälscht. Man behandelt dann eine Probe bei -10° mit rauchender Salpetersäure in dem Apparate von Marcussen und Winterfeld; bleibt bei dieser Prüfung ein Teil ungelöst, so sind Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff zugegen. Letzterer läßt sich durch die Chlorprobe erkennen; auch das spez. Gew. des Unlöslichen ist festzustellen. Löst sich bei der Salpetersäureprobe alles auf, so kommen als Verfälschungsmittel in Betracht: Kienöl, Harzessenz, regeneriertes Terpentinsöl und Benzolkohlenwasserstoffe. Man prüft auf Kienöl mit der Schwefligsäurereaktion, auf Harzessenz mit der Grimaldischen Probe. Regeneriertes Terpentinsöl und Benzolkohlenwasserstoffe trennt man durch fraktionierte Destillation; man bestimmt dann den Brechungsindex der einzelnen Destillate. Bei Gegenwart von Benzolkohlenwasserstoffen beobachtet man ein sprunghaftes Steigen und Fallen des Exponenten, je nachdem die Benzol- oder Terpenkohlenwasserstoffe überwiegen. Liegt das spez. Gew. der Ölprobe bei 15° innerhalb der Grenzen 0,865—0,875, so ist noch die Bromzahl zu bestimmen. Wird diese zu 2,15—2,3 gefunden, so liegt meist reines Terpentinsöl vor, oder die Zusätze sind so gering, daß sie sich bei diesen Prüfungen nicht zu erkennen gaben. R—L. [R. 669.]

M. Böttler. Über Terpentinsölersatzmittel. (Kunststoffe 2, 25—27 [1912].)

P. Lipp. Über künstlichen Campher. (Kunststoffe 1, 369—371. [1911].)

Dr. Lambert Weltz, Aachen. Verl. zur Darstellung von festem, chlorfreiem Campher aus Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses mit Zinkoxyd in Gegenwart von Alkalihydroxyden erhitzt. —

Das Verfahren zeichnet sich durch glatten Reaktionsverlauf aus. (D. R. P. 243 692. Kl. 12o. Vom 8./5. 1910 ab. Ausgeg. 19./2. 1912.)

rf. [R. 791.]

Der „Ibea“-campherbaum Ostafrikas. (Bull. of the Imperial Institute 9, 340—343 [1911].) Vor einigen Jahren berichtete D. E. Hutchinson über einen in den Keniawäldern vorkommenden, mit dem Campherbaum verwandten Baum, den er „Ibea“-campherbaum nannte. Wie sich jetzt herausgestellt hat, ist dieser Baum mit *Ocotea usambarensis* Engl., dessen Rindenöl 1906 von Schmidt und Weilingner (Ber. 39, 652 [1906]) beschrieben wurde, identisch. Vom Imperial Institute wurde

aus dem Splintholz 0,4% (D_{15}^{15} 0,9641, n_D^{20} $-7^{\circ} 30'$, V. Z. 30,1) aus den Ästen und Zweigen 0,52% (D_{15}^{15} 0,9681, n_D^{20} $-7^{\circ} 30'$, V. Z. 30,1) und aus Schöblingen 0,14% Öl (D_{15}^{15} 0,9327, n_D^{20} $-0^{\circ} 28'$, V. Z. 13,3) destilliert. Die beiden letzten Öle lösten sich in 1,1 Vol. 80%igen Alkohols, das dritte war sogar in 10 Vol. 80%igen Alkohols unlöslich. Sämtliche Öle enthielten Cineol. are. [R. 693.]

Aus den Berichten von Roure-Bertrand Fils, 3. Serie Nr. 4. Okt. 1911. A. und E. G. Camus. Beiträge zum Studium der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Botanische Untersuchung der angebauten Menthacarien. Die für die Destillation des Pfefferminzöles wichtige *Mentha piperita* wird mit ihren Abarten von den Vff. genau beschrieben. Sodann geben sie die Konstanten des Öles der in Südfrankreich angebauten roten Pfefferminze an, das sich durch seinen niedrigen Menthongehalt vom gewöhnlichen Pfefferminzöl unterscheidet.

Ätherisches Öl aus *Nepeta nepetella*. Das Öl dieser in den Scapen vorkommenden Labiate hat die Eigenschaften D_{20}^{20} 1,03984, n_D^{20} $+15^{\circ} 12'$, S. Z. 45,5, E. Z. 245,7, V. Z. nach Aetlg. 314,5. Die Ausbeute beträgt 0,0588%.

Ylang-Ylangöl von Mayotte. Das Öl unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften merklich von dem gewöhnlichen Handelsprodukt. Eine Probe zeigte sogar: n_D^{20} $-4^{\circ} 4'$.

Capeöl. Die von der Elfenbeinküste stammenden Capeblätter liefern ein Öl, das einen an Patchouli erinnernden Geruch besitzt, der beim Verdampfen des Öles sehr angenehm wird und außerordentlich stark ist. Die Eigenschaften des Produktes sind: D_{15}^{15} 0,977, n_D^{20} $+39^{\circ} 38'$, S. Z. 0,7, V. Z. 109,2. are. [R. 248.]

Benjamin T. Brooks. Citrusöle der philippinischen Inseln und die ätherischen Öle von *Clausena anisum-olens* Bl. und von *Ocimum sanctum*. (Perf. & Ess. Oil Rec. 2, 264. Göttingen.) Von den einzelnen Varietäten des Orangenbaumes ist die dünn- und locker-schalige „Naranjita“ benannte Abart die häufigste; der wissenschaftliche Name ist *Citrus reticulata* Bl. Eine andere Varietät mit festerer Schale, *C. aurantium* Bl. (vielleicht identisch mit *C. aurantium* L.), „Cajel“ genannt, ist dickschalig. Die Naranjita enthält in der Schale mehr Öl als die Cajel. Die durch Handpressung gewonnenen Öle hatten nachstehende Konstanten: Naranjitaöl: n_D^{30} $+90,85^{\circ}$, n_D^{30} 1,4700, V. Z. 8,0, Aldehydgehalt 2,4%; es setzte 0,3% einer festen Substanz, F. 117° , ab; das Limonen, 92% des Öls, hatte Kp. $174-178^{\circ}$, n_D^{30} $+93,20^{\circ}$. Cajelöl: D_{30}^{30} 0,839, n_D 1,4675, V. Z. 8,5. Der Geruch beider Öle war ähnlich. Das Öl der Blätter der *Pomпельnuse* (*C. decumana* Murr.), Ausbeute 1,7%, hatte die Kennzahlen D_{30}^{30} 0,8700, n_D^{30} 1,4644, n_D^{30} $22,90^{\circ}$ (+ oder - ? Ref.), E. Z. 10,0, löslich in 70%igem Alkohol; es enthält Spuren Citral. Die Fraktion vom Kp. $174-176^{\circ}$, 35% des Öls, ist der Hauptsache nach Dipenten; Fr. 195 bis 200° , 15%, enthält Linalool, ferner vielleicht Methylchavicol. Das Blätteröl von *Toddalia aculeata*, Ausbeute 0,8%, erinnerte an Campher und Citronenöl; es schied bei -15° 18% eines sehr flüchtigen, unbeständigen krystallinischen Körpers, F. (aus Ligroin) $96,5-97^{\circ}$, von starkem campherigen Geruch aus. Ein zur Verbrennung

zurückgestelltes analysenreines Muster war nach 24 Std. zu einem Gemenge von Öl und Krystallen zergangen. Aus diesem Grunde dürfte das Öl für Parfümeriezwecke kaum verwendbar sein. Das Öl der Blätter von *Clausena anisum-olens*, 1,15% Ausbeute, D_{30}^{30} 0,963, n_D^{30} 0, 1,5235, V. Z. 3,6, enthielt rd. 95% eines zwischen 212 und 216° siedenden Körpers; der Hauptbestandteil war demnach Methylchavicol (Überführung in Homo-anisssäure, F. 84°). Das Öl von *Ocimum sanctum*, das nach Bacon ebenfalls Methylchavicol enthalten soll, wurde der Siedeanalyse unterworfen. In den ersten Fraktionen wurden Cineol und Linalool gefunden; die Hauptmenge, 52,3%, siedete zwischen 205 und 215° . Rochussen. [R. 18.]

Benjamin T. Brooks. Neue philippinische Öle. (Philipp. Journal A. 6, 333-351 [1911]. Manila.) Ätherisches Öl von *Michelia Champaca* L. und von *Michelia longifolia*, siehe diese Z. 23, 233 (1912).

Öl von *Toddalia asiatica*. Das gleichzeitig nach Campher und nach Lemongras riechende Öl wird in einer Ausbeute von 0,08% gewonnen. Es hat die Eigenschaften: D_{30}^{30} 0,9059, n_D^{30} 1,4620 und enthält 18% eines nach Campher riechenden festen Körpers vom F. $96,5-97^{\circ}$. Vgl. Gilde-meister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, Berlin 1899, S. 601.

Öl von *Clausena anisum-olens* (Blanco) Merr. Aus 16 kg Blättern erhielt Vf. 185 g Öl: D_{30}^{30} 0,963, n_D^{30} 1,5235, V. Z. 3,6, n_D^{20} $+0$, in dem er ca. 90-95% Methylchavicol nachwies. Der alkoholische Extrakt der Blätter dient auf den Philippinen zur Herstellung von Likör.

Öl von *Ocimum sanctum* L. Dieses schon von Bacon beschriebene Öl (Philipp. Journal A. 3, 291 [1910]) enthält 50-60% Methylchavicol, ferner Cineol und Linalool.

Aus den Blättern einer *Limnophila*-art destillierte Vf. 0,2% eines rosmarinartig riechenden Öles von der D. 0,850.

Öl von *Citrus reticulata* Blanco. Nach Brooks ist es sehr wohl möglich, aus den Früchten dieser mit *Citrus aurantium* L. nahe verwandten, vielleicht sogar identischen Art, ein Öl zu pressen, das sehr große Ähnlichkeit mit dem in Süditalien gewonnenen Orangenöl zeigt. Das frisch ausgepresste Öl hat die Eigenschaften: E. Z. 8,0, n_D^{30} $+90,85^{\circ}$, n_D^{30} 1,4700. Es enthält ca. 91% d-Limonen. Aus den Früchten von *Citrus aurantium* Blanco (= *C. aurantium* L. ?) Öl zu pressen, scheint nicht lohnend zu sein, da die Ausbeute zu gering ist. Die Eigenschaften des Produktes sind gut.

Blätteröl von *Citrus decumana* Murr. Aus den Blättern dieser Citrusart gewann Vf. 1,7% Öl von den Eigenschaften: D_{30}^{30} 0,8700, E. Z. 10, n_D^{30} $+22,90^{\circ}$, n_D^{30} 1,4644, das 25% Dipenten und 15% Linalool enthielt.

Blätteröl von *Citrus hystrix* D. C. Die Ölausbeute beträgt nur 0,08%; D_{30}^{30} 0,9150, n_D^{30} 1,4650, n_D^{30} $-10,50^{\circ}$, V. Z. 0,2.

Ylang-Ylangöl. Vf. hat dieses Öl in einem auf $105-110^{\circ}$ erhitzten Ölbade mit der dreifachen Menge Wasser erwärmt und dabei eine geringe Abnahme der Esterzahl konstatiert. Da das durch Extraktion gewonnene Öl eine

höhere Esterzahl als das destillierte zeigt, vermutet Brooks, daß bei der Destillation der Blüten Ester zerstört werden.

In einem wahrscheinlich von einer noch unbekannten Andropogonart stammenden inaktiven Öl von ausgezeichneten Geruchseigenschaften (D.₂₀⁴ 0,8777) fand Vf. 72% Citral und 12% Geraniol.
are. [R. 690.]

8. S. Pickles. Das ätherische Öl von *Origanum hirtum* Lk. (Proc. Chem. Soc. 27, 284 [1911].) Im Gegensatz zu früheren Befunden wurde das Öl genannter, in Kew besonders bestimmter Pflanze als hauptsächlich aus Thymol, nicht aus Carvacrol bestehend gefunden; Carvacrol war anscheinend in dem Öl überhaupt nicht vorhanden. Die Ausbeute an dem hellen goldgelben, ausgesprochen nach Thymol riechenden Öl betrug 3,3%; D.₁₅⁴ 0,9440, $\alpha_D^{100} + 0^\circ 24'$, löslich in 2,8 Vol. 70%igen Alkohols; Phenolgehalt 64,4 Vol.-% = 66–67 Gew.-%; Thymolgehalt, bestimmt durch Überführung ins Jodderivat, 68,4 Gew.-%. Das ursprüngliche Öl schon gab beim Impfen mit Thymol fast reine, schön gewachsene Thymolkrystalle. Es wurden ferner Spuren eines anderen Phenols beobachtet, das mit FeCl₃ eine dunkelrote Farbenreaktion lieferte. Das Öl ist dem von Schimmel & Co. (Bericht Okt. 1911) untersuchten Öl augenscheinlich sehr ähnlich. Rochussen. [R. 19.]

Derselbe. Das ätherische Öl des dalmatischen „weißen Thymians“. (Proc. Chem. Soc. 27, 285 [1911].) Die Stammpflanze wurde als eine Saturejaart bestimmt, wahrscheinlich eine der vielen Formen von *S. montana* L. Das Muster stammte vom Handelsmuseum zu Triest. Ausbeute aus dem lufttrockenen Kraut 1,64%, charakteristisch nach Carvacrol riechendes Öl von goldgelber Farbe; D.₁₅⁴ 0,9548, $\alpha_D - 1^\circ 3'$, löslich in 2,7 Vol. 70%igen Alkohols. Gehalt an Phenolen (meist Carvacrol) 68,75%. Dem kürzlich von Schimmel & Co. untersuchten Öl sehr ähnlich. Rochussen. [R. 20.]

R. E. Rose und C. Livingston. Öl der Blätter der Washington-Zeder (*Thuja plicata*). (J. Am. Chem. Soc. 34, 201–202 [1912].) Aus den Blättern und Zweigen gewannen die Vff. 1% eines hellgelben Öles von den Eigenschaften: D.₂₀⁴ 0,913, n_D^{20} 1,4552, $[\alpha]_D^{20} - 4,77^\circ$, Säurezahl 0,518, E. Z. 2,28, E. Z. nach Acetylierung 8,8. Das Öl besteht zu 80–85% aus l- α -Thujon, 3–5% aus d- α -Pinen und 1–2% aus Tanacetalkohol, der auch als Acetat anwesend zu sein scheint. Das Thujon wurde durch das Semicarbazon und Tribromid, das Pinen durch das Nitroschlorid und der Tanacetalkohol durch seine Konstanten gekennzeichnet. are. [R. 691.]

F. W. Semmler und Felix Risse. Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über weitere Derivate des natürlich vorkommenden Cedrens.) (Ber. 45, 355–360. 10./2. 1912. Breslau.) Durch Oxydation des Cedrens (Kp.₁₂ 123–124°) mit Ozon in essigsaurer Lösung erhielten Vff. ein Keton C₁₄H₂₄O resp. C₁₄H₂₂O, einen Ketonaldehyd C₁₅H₂₄O₂ und eine Säure C₁₅H₂₄O₃, die sich mit 27%iger Salpetersäure zu einer Dicarbonsäure, der Cedrendicarbonsäure (F. 182,5°), C₁₄H₂₂O₄ oxydieren läßt. Diese Dicarbonsäure betrachten die Vff. als

ein vorzügliches Erkennungsmittel für Cedren in ätherischen Ölen.
are. [R. 692.]

Th. Brewis und J. C. Umney. Die Veränderung des Lavendelöles beim Lagern. (Perf. and Essent. Oil Record 25, 5–7. 30./1. 1912.) Da in letzter Zeit englische Lavendelöle auf den Markt gebracht sind, die einen für dieses Öl außerordentlich hohen Estergehalt besitzen, haben die Vff., in Gemeinschaft mit anderen, von einigen Ölen, die längere Zeit gelagert hatten, die Esterzahl bestimmt. Da bei haben sie gefunden, daß in vielen Fällen der Estergehalt beim Lagern bedeutend größer wird. So enthielt ein im Jahre 1904 destilliertes Öl in frischem Zustande keine Säure und 8,8% Ester, im Jahre 1911 aber 2,0% Säuren und 21,2% Ester (als Linalylacetat berechnet). Zwei 1901 resp. 1904 destillierte Öle enthielten 1911 2,1 resp. 0,66% Säuren und 12,8 resp. 14,0% Linalylacetat. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurde aus den Ölen ein Produkt gewonnen, das die für englisches Lavendelöl charakteristischen Eigenschaften besaß. Da einige Muster nach dem Lagern ein durchaus normales Verhalten zeigten, vermuten die Vff., daß die Anwesenheit von Wasser im Öle beschleunigend auf die Oxydation der Terpene einwirkt, so daß absolut trockene Öle vielleicht unverändert bleiben. Ein Zusatz von absolutem Alkohol bei dem Aufbewahren halten die Vff. für richtig.
are. [R. 464.]

E. J. Parry. Copaivabalsam. (Chemist & Drugg. 80, 19. 6./1. 1912.) Vf. kritisiert die Angaben Cockings, nach denen bei der Destillation des Copaivabalsamöles die ersten 10% eine niedrigere Drehung zeigen müssen als das ursprüngliche Öl, da sonst eine Verfälschung mit Gurjunbalsamöl wahrscheinlich ist. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß das Öl durch Wasserdampfdestillation aus dem Balsam isoliert und im Vakuum fraktioniert werden. Mehrere authentische, aus Maracaibo bezogene Copaivabalsame, die Vf. untersucht hat, zeigten das von Cocking beschriebene Verhalten nicht; die ersten Fraktionen aus den Balsamen destillierten Öle drehten kaum niedriger als die letzten.

Cocking wendet sich gegen diese Kritik (Ibidem S. 128) und führt als Beispiel das Verhalten von zwei mit ca. 5–6% Gurjunbalsamöl verfälschten Proben an, von denen die ersten 10% $\alpha_D - 9,1$ resp. $-10,5^\circ$, die letzten 10% $\alpha_D - 9,0$ resp. $-10,3^\circ$ zeigten.
are. [R. 360.]

H. Antony. Flüssiger Tonkin-Moschus. (Seifensiederztg. 38, 1209. 1./11. 1911.) Ein sehr brauchbarer Riech- und Fixierstoff ist der flüssige Tonkin-Moschus, dessen Geruch dem des echten Moschus weit ähnlicher als dem des kristallinischen künstlichen Präparates ist. Er löst sich in jedem Verhältnis in Alkohol, ferner in Benzylbenzoat, Eufizin, Solutin, in den verschiedenen Fixiermitteln, ätherischen Ölen und Blütenölen. Für alkoholfreie Blütenöle ist er ein ausgezeichnetes Fixiermittel. Zur Herstellung einer Moschustinktur genügen 80 g Moschus auf 1000 g 95%igen Alkohols. Die Darstellung ist einstweilen noch Fabrikgeheimnis.
are. [R. 247.]