

die Figur 9 zeigt, die noch fehlende, sehr erwünschte dritte Quecksilberdichtung an demselben anbringen und somit eine allseitige Dichtung herbeiführen. Verschliesst z. B. der neue Hahn mit Universal-

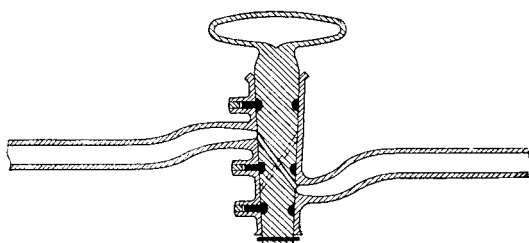


Fig. 9.

dichtung ein evacuiertes Reservoir, so kann weder vom oberen noch vom unteren Rand des Hahnmantels, noch von der Seite desselben durch das daselbst eingeschmolzene Rohr die geringste Spur

Luft eintreten, da derselben aus sämtlichen Richtungen der Weg durch Quecksilber versperrt wird. Die Figur lässt die Einrichtung des Hahnes ohne weitere Beschreibung erkennen, und sei hier nur nochmals erwähnt, dass der Hahn, einmal mit Quecksilber gefüllt, äusserst lange in Gebrauch genommen werden kann, ohne dass sich eine Neufüllung nöthig macht, und dass derselbe ohne Weiteres in jede Lage gebracht werden kann, da ein Sperrstift den Hahnschlüssel an einem etwaigen Herausfallen aus dem Mantel hindert. In Folge der drei Rillen lässt sich der Hahn allerdings nicht unter einer bestimmten Grösse anfertigen; der kleinste ausführbare Hahn besitzt eine Mantellänge von ca. 5 cm.

Der neue Hahn mit drei Quecksilberdichtungen ist, wie der früher beschriebene mit zwei Quecksilberdichtungen, von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau zu beziehen.

## Referate.

### Organische Chemie.

**F. Ullmann und P. Wenner. Ueber Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel.** (Berichte 33, 2476.)

Zu Methylierungen eignet sich das von Dumas und Peligot dargestellte Dimethylsulfat besser als Jodmethyl. Der hohe Siedepunkt des Esters gestattet, stets die Alkylierung in offenen Gefässen vorzunehmen. — Anilin z. B. reagirt mit Dimethylsulfat in ätherischer Lösung unter fast ausschliesslicher Bildung von Monomethylanilin, m-Nitranilin kann sehr rasch und in guter Ausbeute in m-Nitrodimethylanilin verwandelt werden. — Zur Alkylierung von Phenolen kann man in gleicher Weise verfahren, wie bei der Schotten-Baumann'schen Acylierungsmethode, d. h. die alkalische Lösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat schütteln. — In gleicher Weise werden Sulfosäuren alkylirt.

Bei den Chinolinen, Acridinen, Azinen etc. findet die Alkylierung am Kern- (Azin-) Stickstoff statt unter Bildung von Ammoniumverbindungen, selbst dann, wenn am Kern Aminogruppen haften, die dann nicht angegriffen werden. *Kl.*

**H. A. Wohl und W. Emmerich. Ueber den Halbaldehyd der Malonsäure.** (Berichte 33, 2760.)

Der vielgesuchte Halbaldehyd der Malonsäure, Aldehydo- oder  $\beta$ -Oxopropionsäure  $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  kann in folgender Weise erhalten werden.  $\beta$ -Chlorpropionacetal  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  geht beim Schütteln mit wässrigem Natriumhydroxyd bei 115° in  $\beta$ -Oxypropionacetal  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  über, welches durch Permanganat zu  $\beta$ -Diäthoxypropionsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  oxydirt wird. Letztere wird durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure in Aldehydopropionsäure verwandelt. Die Verbindung ist wenig beständig und zerfällt bereits in Acetaldehyd und Kohlensäure, wenn bei der Verseifung des Acetals die Temperatur über 50° gesteigert wird. *Kl.*

**A. Edinger und P. Goldberg. Ueber die Jodirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.** (Berichte 33, 2875.) **Ueber die Bromirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.** (Ibid. 2883.)

Zur Bromirung und Jodirung aromatischer Kohlenwasserstoffe eignet sich Brom- bez. Jodschwefel, dagegen giebt die Chlorirung mittels Chlorschwefel schlechte Resultate. Zur Zersetzung des Halogenschwefels dient concentrirte Salpetersäure. Man verfährt in der Weise, dass der Kohlenwasserstoff in Benzin gelöst, der Halogenschwefel und etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (1,4) zugegeben und auf dem Wasserbad erwärmt wird. Im Allgemeinen entstehen Monosubstitutionsproducte. Das Halogen tritt ausschliesslich in den Benzolkern, nicht in die Seitenkette. *Kl.*

**W. Meigen und W. Normann. Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre, aromatische Amine.** (Berichte 33, 2711.)

Claus und Jaek haben aus  $\beta$ -Naphthylamin und Chlorkalk  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthazin erhalten und daraus geschlossen, dass in der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine eine allgemeine Methode zur Darstellung von Azinen gegeben sei. Verf. haben die Producte dieser Reaction an einer Reihe von Beispielen untersucht und weisen nach, dass in der eigentlichen Benzolreihe nicht Azine, sondern ausschliesslich Azoverbindungen entstehen. Azine sind bisher überhaupt nur aus dem  $\beta$ -Naphthylamin und der 2,6- $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure erhalten worden. *Kl.*

**Th. Curtius. Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin.** (Berichte 33, 2559.)

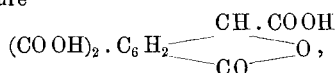
Säurehydrazide erleiden in alkalischer Lösung Selbstreduction, wobei zunächst ein halbseitig durch einen Aldehydest substituirtes Säurehydrazid entsteht, welches weiterhin in ein Aldazin übergeht.

Beispielsweise entsteht aus 2 Mol. Benzhydrazid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  zunächst Benzalbenzoylhydrazin  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ , dann Benzaldazin  $C_6H_5 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5$ . Beide Producte lassen sich bekanntlich leicht hydrolytisch unter Abspaltung der betreffenden Aldehyde spalten.

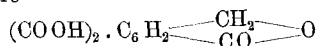
KL.

**O. Döbner. Synthese der Phtalidtricarbonsäure und Phtaliddicarbonsäure, ein neuer Uebergang aus der Fettreihe zur Benzolreihe.** (Ann. 311, 132.)

Verf. hat früher gezeigt, dass durch Condensation beliebiger Aldehyde mit Brenztraubensäure und Barytwasser symmetrische Alkylisophtalsäuren entstehen. Glyoxylsäure sollte, wenn sie in demselben Sinne reagirt, Trimesinsäure liefern. Statt dessen entsteht aus Brenztraubensäure und der an Stelle der freien Dioxysäure angewendeten Diacetyldioxysäure in complicirter Reaction Phtalidtricarbonsäure



welche durch Kohlensäureabspaltung in Phtaliddicarbonsäure

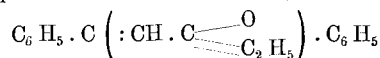


übergeht. Letztere liefert bei der Kalischmelze Methylbenzoyltricarbonsäure  $CH_3 \cdot C_6H_2(COOH)_3$ , bei der Oxydation Prehnitsäure  $C_6H_2(COOH)_4$ .

KL.

**G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen.** (Berichte 33, 2911.)

Die Verf. haben schon früher beobachtet, dass alkoholische Lösungen von Chinonen, Ketonen, Aldehyden und ähnlichen Körpern unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes reducirt werden. Der als Lösungsmittel dienende Alkohol bildet gleichzeitig Aldehyd. So geht Chinon in Hydrochinon, Nitrobenzol in Anilin über. In ganz analoger Weise haben Oechsner de Coninck und Devrien (Compt. rend. 130, 1768) alkoholische Lösung von Benzophenon bearbeitet und dabei Krystalle einer bei 182° schmelzenden Verbindung erhalten, welche sie als Condensationsproduct der Formel

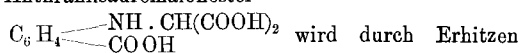


beschrieben. Verf. weisen nach, dass auch in diesem Falle die Reaction im oben angedeuteten Sinne verläuft, das erhaltene Product durch Reduction entsteht und mit dem seit langer Zeit bekannten Benzpinakon identisch ist. Die Umwandlung ist annähernd quantitativ. — Acetophenon wird in gleicher Weise zu Acetophenonpinakon reducirt, giebt aber nur schlechte Ausbeuten.

KL.

**D. Vorländer und C. Koettwitz. Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester.** (Berichte 33, 2466.)

Anthranilsäuremalonester



wird durch Erhitzen mit der 30-fachen Menge 96-procentiger Schwefelsäure in Indigosulfosäure verwandelt. Auch durch

Schmelzen mit Kali erhält man Indigo, nicht aber beim Kochen mit Ätzkalilauge oder Sodalösung.

KL.

**P. Klason. Ueber das ätherische Oel des Holzes der Tanne** (Pinus abies L.). (Berichte 33, 2343.)

Die bei der Herstellung der Sulfitcellulose nach Beendigung des Kochprocesses abgeblasenen Dämpfe enthalten ein ätherisches Öl, welches bisher allgemein für Terpentinalöl gehalten wurde. Verf. weist durch qualitative Untersuchung sowie durch die Überführung in Cymolsulfosäure und die Oxydation zu Terephtalsäure nach, dass nicht Terpentinalöl, sondern Cymol vorliegt.

KL.

**E. Deussen. Zur Kenntniss des westindischen Sandelholzöles.** (Arch. d. Pharm. 238, 149.)

Das zur Untersuchung gelangte Öl stammt aus der Fabrik Schimmel & Co. Dasselbe siedet bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei ca. 265° unter geringer Zersetzung, im Vacuum unter 23 mm bei 139—174°. Ausgeführte Elementaranalysen der Fraction 147—155° und 160—168° liessen auf die Existenz eines Gemisches von Sesquiterpenalkoholen und Sesquiterpenen schliessen. — Das mit Aether verdünnte und in der Kälte mit gasförmiger HCl gesättigte Öl scheidet nach mehrtägigem Stehen Krystalle von Cadinenhydrochlorid vom Smp. 117—118 ab. Auch Jodid und Bromid wurden dargestellt. Hierdurch ist der Beweis erbracht, dass Cadinen ein Bestandtheil des westindischen Sandelholzöles ist. Nach den bisherigen Versuchen beläuft sich die Menge auf 16 bis 17 Proc. des angewandten Öles.

H.

**H. Walbaum. Ueber das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüthen.** (Berichte 33, 2299.)

Die bei der Destillation frisch gepflückter Rosen mit Wasserdampf zurückbleibenden Blätter zeigen einen zwar von Rosenöl verschiedenen, immerhin aber an Rosen erinnernden Geruch. Um die diesen Geruch verursachende Substanz zu ermitteln, wurde der getrocknete Blätterrückstand mit Äther extrahirt und der Extractionsrückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des erhaltenen schweren Öls siedete bei 221 und 222° und erwies sich als Phenyläthylalkohol. Im Vorlauf fanden sich geringe Mengen einer im Geruch an Äthylaldehyd erinnernden Verbindung, welche mit Natriumbisulfid ein krystallinisches Additionsproduct lieferte. Der Nachlauf enthielt vielleicht noch Geraniol. — Extrahirt man frische Rosenblätter mit Petroläther, destillirt den Extractionsrückstand mit Wasserdampf und fractionirt das Destillat, so findet man, dass das erhaltene Öl zum grössten Theil ebenfalls aus Phenyläthylalkohol besteht, während Geraniol der Menge nach zurücktritt. Ob der Phenyläthylalkohol, der sich bekanntlich im Rosenöl nur in geringer Menge findet, a priori vorhanden ist oder erst bei der Extraction entsteht, bleibt zunächst unentschieden.

KL.

**H. Walbaum und K. Stephan. Ueber das deutsche Rosenöl.** (Berichte 33, 2302.)

Verf. haben zur Feststellung der Bestandtheile des deutschen Rosenöls 11 kg desselben der frac-

tionirten Destillation unterworfen. Aus der niedrigst siedenden Fraction wurde durch Natriumbisulfit ein Antheil abgetrennt, der durch die Analyse, sowie durch die Oxydation zu Pelargonsäure als normaler Nonylaldehyd erkannt wurde; ausserdem enthielt die Fraction Geraniol, Citronellol und l-Linalool, welches vom Geraniol und Citronellol durch Behandeln mit Natrium und Phtalsäureanhydrid nach Tiemann und Krüger bez. Stephan getrennt wurde. Die höher siedenden Antheile enthielten Citral (mittels Bisulfit abgeschieden) und neben Geraniol und Citronellol Phenyläthylalkohol, der von den ersteren durch Schütteln mit 30-procentigem Alkohol getrennt und in Form seines Phenylurethans identificirt wurde. Das Vorkommen von Citronellol, welches bisher nur im türkischen Rosenöl nachgewiesen ist, wurde durch Kochen der Fraction mit starker Ameisensäure bewiesen, welche bekanntlich diesen Alkohol in das Formiat, die übrigen Terpenalkohole in Terpene verwandelt. Aus dem bei der Verseifung entstehenden Gemisch konnte l-Citronellol leicht in reinem Zustand abfractionirt werden. Zum weiteren Nachweis diente die Überführung in citronellyl-phtalsaures Silber. — Das Öl enthält übrigens noch andere Bestandtheile, die aber bisher nicht isolirt werden konnten. *Kl.*

**H. v. Soden und W. Rojahn. Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen.** (Berichte 83, 3063.)

Wenn, wie kürzlich auch von Walbaum (diese Zeitschr. 1900, 816) gefunden ist, das mit Dampf destillirte Rosenöl nur sehr geringe Mengen Phenyläthylalkohol enthält, so beruht das darauf, dass der letztere fast vollständig im Destillationswasser gelöst bleibt. Extrahirt man diese Lösung mit Aether, so erhält man erhebliche Mengen des Alkohols, von dem das ätherische Öl der deutschen Rosen mehr als 30 Proc. enthält. Im Öl selbst befinden sich vielleicht geringere Mengen von Estern des Phenyläthylalkohols. — Dass das Vorkommen des Alkohols nicht auf den Extract deutscher Rosen beschränkt ist, beweisen die Verf. durch Untersuchung zweier französischer Producte, einer Rosenpomade von Tomborel frères und eines von L. Pilliet dargestellten, durch Extraction gewonnenen Rosenöls. Beide Producte wurden erschöpfend mit Wasserdampf destillirt und das Destillationswasser ausgeäthert. Die Pomade lieferte 46,5 Proc., das Öl 25 Proc. Phenyläthylalkohol. *Kl.*

**G. Krämer und A. Spilker. Ueber Inden- und Cumaron-Harz.** (Berichte 83, 2257.)

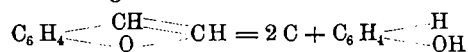
Cumaron konnte bisher nur selten frei von Inden erhalten werden. Verf. haben deshalb versucht, durch Polymerisirung dieser Verbindung und Zerlegung der dabei entstehenden Harze eine Trennungs- und Reinigungsmethode auszuarbeiten. Die Versuche wurden zunächst mit reinen Ausgangsmaterialien ausgeführt. Schüttelt man Cumaron in Benzollösung mit Schwefelsäure (oder Aluminiumchlorid), so polymerisirt es sich unter geringer Temperaturerhöhung und bildet je nach den Bedingungen ein in Benzol lösliches Harz (vom

Schmelzp. 107 — 108°, spec. Gew. 1,25, nach Raoult'scher Bestimmung tetramoleculares Paracumaron) oder ein in Benzol unlösliches, braunes Pulver. Die Polymerisirung beginnt beim Schütteln mit einer Säure von 80 Proc. Säurehydrat, welche fast ausschliesslich lösliches Harz bildet; mit der Steigerung der Concentration der Schwefelsäure nimmt die Menge des unlöslichen Pulvers zu und bei 95 Proc. Säurehydrat wird das Cumaron vollständig in letzterer Form gefällt. Wird das lösliche Harz langsam destillirt, so erhält man neben geringen Mengen Wasser und ca. 33 Proc. Pech 66 — 67 Proc. Destillat. Das Destillat bestand zum weitaus grösseren Theile aus Cumaron und enthielt ausserdem Äthylbenzol, sowie ca. 17 Proc. Phenole, unter denen Phenol und o-Äthylphenol nachgewiesen wurden. Kresole waren nicht aufzufinden.

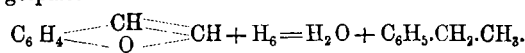
Inden verharzt leichter als Cumaron. Die Polymerisation beginnt schon beim Schütteln mit einer Säure von 75 Proc. Säurehydrat und verläuft unter lebhafter Temperatursteigerung. Das Product hat wechselnde Eigenschaften, ist jedoch, soweit es vom Inden herrührt, stets in Benzol löslich; unlösliche Beimengungen rühren von Verunreinigungen (Cumaron etc.) her. Bei der Zerlegung durch Destillation entstehen neben etwas Wasser und ca. 27 Proc. Pech 65 Proc. Destillat, aus dem ca. 50 Proc. Inden, ferner Hydrinden, Benzol und o-Kresol isolirt werden konnten. Äthylbenzol war nicht entstanden.

Wird Schwerbenzol in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt und werden die durch Wasserdampf abgetrennten Polymerisationsproducte langsam auf 300° erhitzt, so gewinnt man ca. 50 Proc. Destillat, welches ca. 10 Proc. Phenole enthält, von denen o-Kresol krystallisirt erhalten werden konnte. Der neutrale Theil liess sich in einen Vorlauf (aus Cumaron, Hydrinden und Äthylbenzol bestehend), eine im wesentlichen aus Cumaron und Hydrinden bestehende, bei 168 — 172° siedende Fraction, einen von 172 — 200° siedenden Antheil und einen über 200° siedenden Rückstand zerlegen. Die Trennung von Hydrinden und Cumaron gelingt leicht durch Pikrinsäure, welche mit dem Cumaron bekanntlich ein Pikrat bildet. Die Methode ist daher zur Gewinnung von Cumaron und Hydrinden sehr geeignet. Dagegen gelang es nicht, aus den höheren Fractionen reines Inden abzuscheiden.

Die Zerlegung erfolgt beim Cumaron (und dem im Schwerbenzol ebenfalls anwesenden Methylcumaron) theilweise in der Weise, dass das gebildete Polymere bei der Destillation glatt in Cumaron zerfällt; ein anderer Theil wird im Sinne der Gleichung:



in Kohlenstoff, bez. hochmoleculare, kohlenstoffreiche Producte und Phenol, ein weiterer, unter Wasserstoffaufnahme in Wasser und Äthylbenzol gespalten:



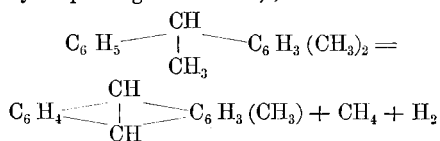
Methylcumaron giebt in analoger Weise o-Kresol und Methyläthylbenzol.

Das polymerisirte Inden zerfällt bei der Destillation zum Theil ebenfalls in hochmoleculare, kohlenstoffreiche Verbindungen; der hierbei freiwerdende Wasserstoff verwandelt einen Theil des Indens in Hydrinden. *Kl.*

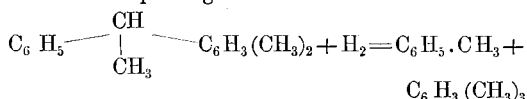
**G. Krämer und A. Spilker. Ueber die Zersetzung viscoser Körper (Schmieröle) durch Destillation unter Druck.** (Ber. 33, 2265.)

Destillirt man höhere Benzolhomologe unter verstärktem Druck, so findet theils Condensation, theils Spaltung unter Wasserstoffaufnahme statt, häufig unter gleichzeitiger Abspaltung von Seitenketten. — Bei der Destillation von Phenylxylyläthan und Dimethyldicumylmethan geht die Zersetzung schon bei ca. 10 Atmosphären vor sich; Verkohlung wird vermieden, wenn der Druck, sobald er spontan nachlässt, ganz abgestellt und der noch nicht destillierte Theil im Vacuum übergetrieben wird.

Phenylxylyläthan liefert hierbei unter Ringschliessung Methylantracen (und durch weitere Methylabspaltung Anthracen);



und durch Spaltung Toluol und Pseudocumol:



Dimethyldicumylmethan bildet intermediär Hexamethylantracen, das durch Abspaltung von Methylgruppen Dimethylantracen liefert, ferner durch Spaltung Tetramethylbenzol, aus dem Xylol entsteht.

Wird Harzöl in gleicher Weise behandelt, so entsteht bei ca. 25 Atmosphären unter theilweiser Verkohlung ein flüssiges Destillat, welches Cymol und methylierte Cymole, sowie wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe, aber nicht Paraffine und Naphtene, ferner ein theilweis erstarrender Antheil, welcher Phenanthren und Methylphenanthren enthält. Hieraus schliessen Verf., dass das als Spaltungsproduct der Abietinsäure entstehende Harzöl als Restproduct des Diterpens, wahrscheinlich als hydrirter Abkömmling des Fichtelitis aufzufassen ist. Durch Druckdestillation entsteht aus diesem einerseits zunächst Methylisopropylphenanthren, aus dem sich Methylphenanthren und Phenanthren bilden, andererseits durch Spaltung hydrirte Benzolkohlenwasserstoffe und die zugehörigen, unter Wasserstoffabspaltung entstehenden normalen Verbindungen.

Complicirter verläuft die Druckdestillation von russischem Schmieröl. Hierbei entstehen relativ grosse Mengen Gas, welches zu etwa  $\frac{1}{5}$  aus ungesättigtem Kohlenwasserstoff, zu  $\frac{4}{5}$  aus Methan besteht und neben pechartigem Rückstand ein zum Theil Brom entfärbendes, flüssiges Destillat liefert, dessen Analyse auf ein Gemenge von Naphtenen und Paraffinen schliessen liess. Nachgewiesen wurden nur die ersteren, dagegen auf indirectem Wege der Nachweis der Abwesenheit

von Paraffinen erbracht. Daraus schliessen die Verf., dass die Schmieröle Kohlenwasserstoffe einer bisher unbekannten Reihe enthalten, welche etwa der Zusammensetzung des Dihydroterpens ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ )<sub>2</sub> mit ringförmiger Bindung entsprechen. *Kl.*

**G. W. Chlopin. Die organischen Basen des russischen Erdöles.** (Berichte 33, 2837.)

Verf. hat zum Zweck eingehenderer Untersuchung die im russischen Petroleum erst vor kurzer Zeit nachgewiesenen Basen in grösserer Menge darzustellen versucht. Dazu wurden ca. 290 kg des Masuts vom Kaukasus anhaltend mit 20 l 15-proc. Schwefelsäure ausgeschüttelt, die filtrirte Lösung alkalisirt, ausgeäthert und der Rückstand des Ätherextracts getrocknet. Erhalten wurden nur 14,59 g, was einem Procentgehalt von 0,005 des Ausgangsmaterials entspricht. — Die gewonnene Substanz ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von pyridinartigem Geruch, welche in Wasser wenig, in den organischen Solventen leicht löslich ist; mit den Chloriden der Edelmetalle, Cadmium-, Eisen-, Quecksilberchlorid, gelbem und rothem Blutlaugensalz und Bichromat liefert sie gelbe amorphe Niederschläge.

Aus der Analyse, den Moleculargewichtsbestimmungen, sowie den Untersuchungen einer Reihe von fractionirten Fällungen mittels Platinchlorid geht hervor, dass die Substanz aus mindestens 6 verschiedenen Basen vom Moleculargewicht 104 bis 308 besteht. — Ihrer physiologischen Wirkung nach sind die Basen ungiftig für Warmblüter und Bacterien, auch Wasserbacterien, dagegen Gifte für Fische, doch ist die Wirkung auf die letzteren nicht gross genug, um die toxische Wirkung des Rohpetroleums und seiner Producte zu erklären. *Kl.*

**A. Partheil und A. Gronover. Zur Kenntniss des Morphins.** (Arch. d. Pharm. 238, 161.)

Knorr und Hesse haben gefunden, dass Methylmorphimethinmethylhydroxyd beim Erhitzen Trimethylamin abspaltet, während von Gerichten und Schrötter als Spaltungsproduct des Methylmorphäthinmethylhydroxydes Methyläthylpropylamin erhalten zu haben glauben. Demnach wäre zu erwarten, dass im ersten Fall Dimethylpropylamin hätte entstehen müssen. Die Verfasser haben die Versuche von Knorr und Hesse wiederholt und ihre Resultate bestätigt gefunden. *H.*

**A. Pictet und B. Athanasescu. Ueber das Laudanosin.** (Berichte 33, 2346.)

Laudanosin findet sich unter den Opiumalkaloiden in ganz geringer Menge und ist bisher sehr wenig untersucht worden. Es ist den Verf. gelungen, nachzuweisen, dass diese Base identisch ist mit d-N-Methyltetrahydropapaverin. Die entsprechende Vacemische Verbindung wird leicht erhalten, wenn reines Papaverin mit Jodmethyl behandelt, das entstandene Jodmethylat durch Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und letzteres mit Zinn und Salzsäure reducirt wird. Die Spaltung in die activen Componenten gelingt durch Darstellung der chinasuren Salze. *Kl.*

## Technische Chemie.

**C. Carlo. Die Hydrofeuerung.** (Mitth. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 23, 588.) Die Feuerung, von der Gesellschaft für industrielle Feuerungsanlagen Warschauer & Ritsche in Berlin empfohlen, unterscheidet sich zunächst einschliesslich des hinter der Feuerbrücke angebrachten Canals für frische Luft in nichts von einer gewöhnlichen Rostfeuerung. Die angebliche Neuerung besteht in einem Ventilator, der die Verbrennungsluft durch den abgeschlossenen Aschenraum und den Rost nebst Luftcanal drückt, so dass die Luftzufuhr unabhängig vom Schornsteinzug erfolgt. Der Ventilator saugt aber nicht nur Luft, sondern zugleich Wasser an, das denselben Weg wie die Luft nimmt. Verf. erkennt nur eine, und auch nur indirect nützliche Wirkung des der Verbrennungsluft beigemischten Wassers an, darin bestehend, dass die unter der Kohlschicht auf dem Roste sich ansammelnden Schlacken kühl erhalten werden und nicht zum Schmelzen kommen. Er weist aber auch darauf hin, dass diesem indirecten Nutzen grössere Nachtheile entgegenstehen, und dass nach allgemeineren Erfahrungen der Ventilator für ein unnützes und lästiges Anhängsel gilt, das besondere Anschaffungs-, Betriebs- und Reparaturkosten verursacht, ohne dass der Schornstein entbehrlich würde. -g.

**J. Hartmann. Einiges über Hochofenformen.** (Öster. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 48, 453.)

Nach Hartmann wird im oberen Wasserraume der Form eine Scheidewand angebracht, um den Wasserlauf daselbst zu leiten. Das Zuflussrohr endigt 25 mm vor dem Rüssel der Form. Ebenso weit verlegt man das Abflussrohr von der Scheidewand. Dadurch konnte der obere Theil der Formnase genügend kühl bleiben und ein Verbrennen kam nicht vor. Zum Schutze des unteren Theiles wurde im gleichen Abstände auch eine Scheidewand angebracht.

Die passendste Metallzusammensetzung für die Formen ist eine bisher ungelöste Frage. Wenn das flüssige Eisen überfließt oder gegen eine Form emporschlägt, so erhöht sich dessen Temperatur auf Rothwärme, und die Dampfblasen, die sich an der heissen Innenseite bilden, nehmen an Grösse und Druck zu, bis sie auf einmal alles Wasser aus der Form ausblasen. Gelbmetall birst nicht, sondern bleibt gleich zähe und stark wie in der Kälte. Unter ähnlichen Verhältnissen sind Formen aus gewöhnlichem Kupfer zum Bersten geneigt. Reine Kupferformen sind ausserdem zu weich, werden durch das Schmelzgut rasch abgenützt und verlieren ihre Gestalt. Setzt man dem Kupfer wenige Procente Zink zu, so erhält man festeren Guss, der der Abnützung widersteht und praktisch genommen solche Wärmeleitung wie reines Kupfer besitzt.

Die beste Art des Windeintritts aus der Formnase in das Gestelle ist noch unentschieden; aber je grössere Gestelle man benützt, ein um so tieferes Eindringen wird verlangt. Das hängt natürlich von der Formweite ab. Vor einigen Jahren bestimmte Hartmann als Maxima 127 mm für Anthracitöfen und 152 mm für Koksöfen. Die

passende Minimalgeschwindigkeit des Windes für erstere beträgt 100 m, für die letzteren 75 m pro Secunde, vorausgesetzt Rundformen und Gestellweiten bis 3 m. Die Ovalformen arbeiten am besten, wenn die Windgeschwindigkeit für Koksöfen 100 m und für Anthracitöfen 125 m per Secunde beträgt, um der Reaction gegen die Rast zu begegnen. Die Vortheile der ovalen Formen sind: bessere Windvertheilung über den ganzen Gestellsquerschnitt in der Formenhöhe, weniger Wasserleitungen, die möglicherweise für den Ofen Undichtheiten verursachen können, weniger Formbrustformen und Röhren. Dz.

**E. Heyn. Eisen und Wasserstoff.** (Stahl u. Eisen 20, 837.)

Nach früheren Versuchen von Müllers und Steads entlassen Flusseisenblöcke beim Anbohren Gas, welches der Hauptsache nach aus Wasserstoff besteht. Cailletet erhielt aus einer ammoniakalischen Eisenchlorürlösung glänzende Eisenkrystalle, welche das Glas ritzen und 0,028 Gew.-Proc. Wasserstoff enthielten. Nach Ledebur nimmt Eisen in Berührung mit verdünnter Säure den im Entstehungszustande befindlichen Wasserstoff auf und erleidet dadurch eine erhebliche Einbusse an Zähigkeit, wird die Wirkung des Wasserstoffs schon bei 70° C. geschwächt und verschwindet nach dem Ausglühen vollständig. Nach Müllers und Steads findet man in jedem Flusseisen auch nach dem Ausglühen und Auswalzen noch Wasserstoff vor. Die Beobachtung von Roberts-Austen, die er bei der Aufnahme der Abkühlungskurve eines elektrolytisch aus reiner Eisenchlorürlösung hergestellten Eisens machte, scheinen darauf hinzuweisen, dass die molecularen Änderungen im Eisen von der Gegenwart gewisser Mengen Wasserstoff abhängig sind oder von ihr beeinflusst werden.

Verfasser stellte unter Mitwirkung von Schott Versuche an über die Einwirkungen, welche durch Glühen von Eisen in Wasserstoff hervorgerufen werden. Zur Untersuchung gelangten weichstes basisches Martinflusseisen, in Form eines gewalzten Flacheisens vorliegend, mit 0,05 Proc. C und 0,01 Proc. Si, ein Thomasflusseisen, entnommen aus dem Stücke eines I-Trägers, ein weicher Draht von 3,7 mm Durchmesser aus äusserst kohlenstoffarmem Flusseisen und ein harter Flusseisen-Draht von 3,90 mm Durchmesser mit 0,37 Proc C.

Die Kanten der Biegeproben wurden nicht abgerundet, um absichtlich eine ungünstigere Beanspruchung des Materials herbeizuführen. Die Erhitzung erfolgte in der Muffel, wobei sich die Proben in aussen und innen glasirten Porzellanröhren befanden; das Thermoelement befand sich in einem besonderen Porzellanrohr, der Wasserstoff wurde in einem Kipp'schen Apparate erzeugt und mittels Permanganat, Wasser, Kalilauge und conc. Schwefelsäure gereinigt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt und lassen folgende Schlussfolgerungen zu: Wird Flusseisen in Berührung mit Wasserstoff auf Temperaturen von 730° bis 1000° C. erhitzt und abgeschreckt, so ist es erheblich spröder, als wenn die dem Abschrecken vorausgehende Erhitzung in Luft erfolgt. Langsame Abkühlung im Wasserstoff, sowie Abschrecken nach Erhitzung in

diesem Gase bei Temperaturen unterhalb 730° C. bringt keine Wirkung hervor, die mit den angewendeten Mitteln festgestellt werden könnte. Die Erscheinung kann sich praktisch bei Ausführung der sogenannten Härtebiegeprobe fühlbar machen, wenn die Erhitzung in einer undichten Muffel mit Leuchtgasheizung vorgenommen wird. Durch Glühen bei Rothgluth in Stickstoff oder Luft wird die Wirkung des Wasserstoffs beseitigt. Es genügen aber bereits erheblich niedrigere Wärmegrade, um diese Wirkung ganz oder theilweise zu beheben. Ferner scheint es, als ob durch den höheren Kohlenstoffgehalt die Wirkung des Wasserstoffs in den abgeschreckten Proben beim Wiedererhitzen in Luft hartnäckiger zurückbehalten werde, als bei kohlenstoffärmerem Material.

Die Wirkung des Wasserstoffs muss von der Oberfläche der Probe her nach innen allmählich vordringen. Die nach Ledebur's Vorschrift vorgenommene Bestimmung des Wasserstoffs beweist nur, dass grössere Quantitäten Wasserstoff als etwa 0,00019 Gew.-Proc. von den durch Erhitzen in Wasserstoff und darauffolgendes Abschrecken spröde gemachten Proben durch Ausglühen nicht abgegeben werden. — Aus früheren Versuchen ist es bekannt, dass Wasserstoff durch glühendes Eisen diffundiren kann. Vielleicht erleichtern die zwischen 700° und 1000° im Eisen eintretenden molecularen Umwandlungen den Durchgang des Wasserstoffs durch das Eisen. Durch Abschrecken einer solchen durch diffundirten Wasserstoff gesättigten Eisenprobe kann der Wasserstoff im labilen Zustande festgehalten werden. Möglicherweise erklärt sich so die äusserst geringe Menge des schädlichen Wasserstoffs.

Dz.

#### H. v. Jüptner. Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung des Stahls und seinen mechanischen Eigenschaften. (Stahl u. Eisen 20, 939.)

In den Jahren 1895 und 1896 hatte Verf. Formeln aufgestellt, welche die Berechnung der Zerreiissfestigkeit und der Querschnittsverminderung von Stahl aus seiner chemischen Zusammensetzung gestatten. Dieselben basiren auf einer dem Verhalten verdünnter Lösungen analogen Annahme, dass der Einfluss der in geringer Menge auftretenden Beimengungen des Eisens auf die Eigenschaften desselben für gleichartige Mengen dieser Stoffe gleich sei. Es werden demnach gleiche Wirkungen von  $\frac{2}{3}$  Theilen Kohlenstoff,  $\frac{2}{3}$  Theilen Silicium und  $\frac{1}{7}$  Theilen Mangan ausgeübt. In die Gleichungen wurde noch ein Glied aufgenommen, welches dem Umstände Rechnung trug, dass ein und derselbe Stahl je nach seiner thermischen und mechanischen Bearbeitung verschiedene Festigkeit und Querschnittsverminderung zeigt. Man gelangte demnach zu folgenden Gleichungen:

a) für die Reissfestigkeit

$$\sigma_B = A + \frac{20}{3} C + \frac{20}{7} Si + \frac{10}{7} Mn = A + \Sigma$$

β) für die Querschnittsverminderung

$$G = B - 7 \Sigma = B - \left( \frac{140}{3} C + \frac{20}{1} Si + \frac{10}{1} Mn \right) =$$

$$B - (47 C + 20 Si + 10 Mn) = B - \psi.$$

Für eine und dieselbe Localität sind die Werthe von A und B ziemlich constant. Für Neuburger

Martinstahl in naturhartem Zustande, zu Stäben ausgeschmiedet, ist beispielsweise im Durchschnitt  $A = 2.50 t$  und  $B = 60 \text{ Proc.}$  Die mittlere Abweichung zwischen berechneter und direct ermittelter Zerreiissfestigkeit beträgt etwa  $+0,25 t$ , bei der Querschnittsverminderung  $\pm 3,2 \text{ Proc.}$

Die angegebenen Gleichungen werden in einigen deutschen und französischen Eisenwerken statt der mechanischen Prüfung angewendet. Im Peiner Walzwerke ist auch der Phosphor in die Gleichung einbezogen und verwendet man dort folgende Festigkeitsformel:

$$\sigma_B = A + \frac{2}{30} C + \frac{2}{70} Si + \frac{1}{70} Mn + \frac{1}{40} P.$$

Die Übereinstimmung ist hier noch eine bessere als bei den Neuburger Stahlproben.

Wenn nicht nur eine gleiche Anzahl von Molecülen, sondern auch eine gleiche Anzahl von Atomen dieselbe Wirkung ausüben kann, so müssen die Molecüle der betreffenden Begleitstoffe aus gleich vielen Atomen bestehen. Die grossen Abweichungen beim Kupfer zeigen, dass dies dort nicht der Fall ist. Ob für Schwefel und Sauerstoff, welche, da sie die Festigkeit verringern, als negative Glieder in der Gleichung zum Ausdruck kommen müssten, dasselbe Gesetz gilt, muss erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Die aufgestellten Gleichungen sollten, soweit die thermische Behandlung (Härten, Ausglühen) in ihrer chemischen Wirkung in Betracht kommt, noch bezüglich des Wirkungsfactors des Kohlenstoffs geändert werden, ausserdem sollte noch die durch verschiedene Bearbeitung bewirkte Änderung der Korngrösse berücksichtigt werden.

Dz.

#### A. Schoonjans. Missbräuche in der Gasglühlichtbranche. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 43, 837.)

Verf. hat sowohl die „Lucogenkörper“ wie auch das Präparat „Lucogen“ untersucht und festgestellt: 1. dass die Lucogenkörper cerhaltig sind, 2. dass Lucogen zwar kein Cernitrat, wohl aber ein organisches leicht charakterisirtbares Cersalz darstellt. Das verschiedene analytische Verhalten des Lucogenproductes gegenüber demjenigen des Cernitrats erklärt sich durch die allgemein bekannte Wirkungsweise mancher organischer Säuren (Weinsäure, Citronensäure u. s. w.) gewissen Fällungsmitteln gegenüber. Darauf sei auch das chemische Märchen zurückzuführen: „Es sei gelungen, das Cerium in zwei Componenten zu spalten, von denen die eine die bekannten Eigenschaften des Cers aufweist, wogegen die andere ein weiteres Element Lucon oder Lucogenium enthält“.

Ein anderes auf den Markt gekommenes „feuerbeständiges Cer“, welches den Körpern einen ausserordentlichen Glanz und eine noch nie erreichte Beständigkeit der Leuchtkraft verleihen soll, in einzelnen Fällen auch zu hohen Preisen als „Cernitrat extra“ verkauft worden ist, erwies sich als ganz gewöhnliches Cerosulfat. -g.

#### Gasglühlicht in Fabriken und Werkstätten.

(Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 43, 855.)

Als Ursachen dafür, dass sich das Gasglühlicht verhältnissmässig noch wenig zur Beleuchtung von Arbeitsplätzen in Fabriken und Werkstätten ein-

geführt habe, werden gewöhnlich genannt der hohe Preis der Gasglühlichtbrenner, ihre Mehrtheiligkeit, das lose Aufsitzen der Brennerkronen auf dem Düsenrohr, die Nothwendigkeit eines Glaszylinders, die Empfindlichkeit der Glühkörper gegen Erschütterungen, die mangelnde Beweglichkeit der Lichtquelle in Folge der nothwendigen Anordnung der Brenner an festen Beleuchtungskörpern. Es wird gezeigt, dass ein grosser Theil dieser Übelstände — und zwar nicht zum mindesten — durch die Einführung der kleinen Lochzylinder aus Jenaer Glas bereits gehoben sind. In der Centralwerkstatt der Deutschen Continental-Gasgesellschaft in Dessau brennt jetzt, und zwar in allen Arbeitsräumen, nur noch Gasglühlicht, und ist daselbst die „Industria-Arbeitslampe“ (— mit einer entsprechenden Anordnung, Glühlichtbrenner pendelnd, verschiebbar und federnd aufzuhängen —) in Verwendung. Mit derartigen Lampen kostet die Brennstunde im Ganzen 1,2 Pfennig bei 30—40 Kerzen Licht, während z. B. eine sechzehnkerzige Acetylenflamme die stündlich 10 Liter braucht, bei Selbstherstellung des Acetylen 1,25 bis 1,4 Pfennig kostet. Es ist demnach der kleine Gasglühlichtbrenner trotz seiner grösseren Helligkeit das billigste Mittel zur Fabrik- und Werkstattbeleuchtung.

-g.

#### H. Arnavon. Fettsäuren zur Seifen- und Kerzenfabrikation. (Seifensieder-Ztg. 27, 430.)

In einem langen und namentlich in Bezug auf Stearin- und Kerzenfabrikation sehr interessanten Berichte der angeführten Zeitschrift über die Pariser Weltausstellung findet sich die Wiedergabe einer Tafel über Dichte und Schmelzpunkt der verschiedensten Fettsäuren. Dieselbe rührt von der Marseiller Seifenfabrik H. Arnavon her und erstreckt sich über 37 verschiedene Fette; die wichtigsten darunter sind in der folgenden Übersicht aufgeführt:

	Fettsäuren	
	D. bei 30° C.	Schmelzpunkt in ° C.
Banknussöl . . . . .	0,9015	11
Baumwollsaamenöl, raff. . . . .	0,8990	32
Buchenkernöl . . . . .	0,8920	14
Cocosöl, Ceylon . . . . .	0,8986	29
„ Coprahöl . . . . .	0,8941	28
Erdnussöl . . . . .	0,8918	28
Hanföl . . . . .	0,8984	8
Illipefett . . . . .	0,8890	43
Leinöl . . . . .	0,9102	19
Mafurafett . . . . .	0,8920	58
Mandelöl . . . . .	0,8930	12
Mohnöl . . . . .	0,8975	17
Nigeröl . . . . .	0,8980	26
Nussöl . . . . .	0,9200	9
Olivöl, feinstes . . . . .	0,8886	19
„ Fabrik- . . . . .	0,8886	21
„ Sulfur- . . . . .	0,8918	20
Palmöl, Westafrika . . . . .	0,8884	44
Palmkernöl . . . . .	0,8931	28
Pferdefett . . . . .	0,8918	37
Ricinusöl . . . . .	0,8925	22
Rüböl . . . . .	0,8885	18

	Fettsäuren	
	D. bei 30° C.	Schmelzpunkt in ° C.
Rübsenöl . . . . .	0,8919	6
Schweinefett . . . . .	0,8918	38
Senföl . . . . .	0,8920	11
Sesamöl . . . . .	0,8984	22
Talg . . . . .	0,8918	46
„ vegetabilisch . . . . .	0,8919	53

Bo.

#### Fussbodenöle. (Seifensieder-Ztg. 27, 458.)

Es kommen seit einiger Zeit ölige Flüssigkeiten in den Handel, die als staubbindende Öle zum Anstrich der Fussböden in solchen Räumen dienen sollen, in denen starker Verkehr und damit fortwährendes Aufwirbeln des Staubes stattfindet. Die Öle nun geben einen nicht trocknenden Anstrich, an dem Staub und Schmutz fest haften. Hierdurch wird der Staub- und Bakteriengehalt der Luft, wie Versuche bewiesen haben, bedeutend vermindert. Ist freilich die Kruste auf dem Anstrich stark genug geworden, so hört das Ankleben des Staubes auf; man muss mit Bürste und Lauge reinigen und den Anstrich erneuern. Das Aussehen der mit dem Öle gestrichenen Fussböden ist unerfreulich, die Wirkung aber immerhin beachtenswerth. Übrigens wurden schon vor etwa 12 Jahren in der Schweiz solche Öle unter dem Namen „Resinoline la Claire“ verkauft.

An m. des Ref. Mir sind vor einiger Zeit solche Öle unter dem Namen „Dustless“, „Sternolit“ u. s. w. zur Untersuchung übergeben worden. Dieselben bestanden aus hellgelb bis dunkelgelb gefärbtem Paraffinöl und waren klar bis leicht getrübt. Die damit gestrichenen (natürlich rohen) Dielen nehmen das Aussehen frisch gescheuerter Fussböden an und bleiben feucht.

Bo.

#### C. Stiepel. Herstellung einer Kaliseife zur Erzeugung salbenartiger Desinfections- und medicinischer Seifen. (Seifenfabrikant 20, 726.)

Die Kaliseifen wirken stärker desinficirend als die Natronseifen, müssen aber für medicinische Zwecke rein und neutral sein. Das medicinisch wirkende Mittel wird am besten in Lösung eingemischt. Dabei ist zu beachten, dass 100 Gewichtsth. trocknes Kalisalz der Ölsäure 162, der Palmitinsäure 55, der Stearinsäure 30 Gewichtsth. Wasser aufnehmen, und dass ölsaures Kali schon mit 2 Th. Wasser eine Gallerte, palmitinsaures und stearinsaures Kali erst mit 10 Th. Wasser einen dicken Schleim geben. Daher eignet sich als Grundseife besonders eine solche, die vorwiegend aus Oleat besteht. Man soll sie, wie folgt, herstellen.

Helle Ölsäure (Destillatolein) wird zunächst durch Ausfrieren möglichst von festen Fettsäuren befreit, dann in der Kälte mit der berechneten Menge an hochprocentiger Kalilauge vermischt. Die Masse gerinnt. Man lässt sie lange genug stehen, um den Process der Neutralisation zu Ende zu führen, und erhält eine klare syrupartige Seife, in die man Wasser, Lösungen oder unlösliche Stoffe leicht einmischen kann.

Bo.