

Referate.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

E. Gutzeit. Zur Aschenbestimmung pflanzlicher Substanzen. (Chem.-Ztg. 29, 556, 20./5. [1905].)

Durch Zusatz von frisch ausgeglühtem basisch-phosphorsaurem Kalk zu den zu veraschenden Pflanzen wird die Veraschung sehr erleichtert; die Asche ist frei von Kohle und Kohlensäure. Das Abwägen des Calciumphosphates muß schnell geschehen, da es hygroskopisch ist. V.

R. Schander. Über die physiologische Wirkung der Kupfervitriolkalkbrühe. (Landwirtsch. Jahrb. 33, 517—584.)

Von der Bedeutung des Kupfers und seiner Salze für das Leben der Pflanze ausgehend, bespricht Verf. zunächst die Bordeauxbrühe, deren Löslichkeit und Anwendung als Fungicid, wobei er annimmt, daß deren vorzügliche Wirkung darauf zurückzuführen ist, daß in der Hauptsache die Pilze selbst erst von dem auf den Blättern haftenden Niederschlage der Bordeauxbrühe so viel Kupfer auflösen, als zu ihrer Abtötung erforderlich ist. Durch eine Reihe von Versuchen fand Verf. die früheren Angaben bestätigt, wonach der die Entwicklung der Pflanzen begünstigende Einfluß des Kupfers in besagter Form in einer gesteigerten Assimilation, Vermehrung der Assimilationsprodukte und Verlängerung der Lebens- und Arbeitstätigkeit des Blattes hervortritt. Ebenso besteht aber auch kein Zweifel, daß die Bordeauxbrühe eine Hemmung der Entwicklung der Pflanzen hervorzurufen vermag, die keineswegs gleichbedeutend mit der Giftwirkung auf Blätter ist. Die Schädigung zeigte sich im Absterben und Ausfallen kleiner Stellen des Blattgewebes, wobei immer nur wenige Zellen punktförmig absterben, eine Beobachtung, die wohl im Binden und Aufspeichern des Kupfers in den abgestorbenen Zellen ihre Erklärung findet. In einem weiteren Teile seiner Arbeit untersucht Schander die Frage, welchem Bestandteile der Bordeauxbrühe der die Entwicklung der Blätter begünstigende Einfluß zuzuschreiben ist, bespricht die Wirkung des Kupferhydroxyds, Kalkes und Eisens. Er glaubt, aus seinem Versuchsmaterial die Schlüsse ziehen zu können, daß das Kupfer in Nährösungen wie auch im Boden, für die Pflanzen ein Gift ist, die Pflanze aus dem Boden wie aus Nährösungen jedoch sehr geringe Mengen Kupfer ohne Schaden aufnehmen und nach und nach in sich aufspeichern kann; eine Begünstigung des Pflanzenwachstums konnte indes niemals festgestellt werden. Weder durch Kalk noch Eisen (in Form der Eisenkalkbrühe) war eine begünstigende Wirkung zu erzielen. Am Schlusse seiner Arbeit erklärt Verf., daß dem physiologischen Einflusse des Belages der Bordeauxbrühe auf das grüne Blatt bisher eine zu große Bedeutung beigemessen wurde, und er die von anderer Seite angenommene begünstigende Wirkung des Kupfers auf höhere Pflanzen in keinem Falle beobachtet hat: Der Belag der Bordeauxbrühe kann demnach im wesentlichen nur als Schutz gegen Pilze Verwendung finden, zuweilen mag vielleicht auch seine schattenspendende Eigenschaft zweckmäßig benutzt werden. H. Sertz.

E. Haselhoff. Versuche über die Einwirkung schwefriger Säure, Zinkoxyd und Zinksulfat auf Boden und Pflanzen. (Jahresber. der landw. Vers.-Stat. Marburg 1903/1904. Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 31—33.)

Verf. suchte festzustellen, welchen Bestandteilen der Abgase bzw. des Flugstaubes von Zinkhütten die Schädigung in der Nähe befindlicher Felder zuzuschreiben ist. In diesen Abgasen entweicht hauptsächlich schweflige Säure, während Zinkverbindungen sich heute kaum mehr in dem Flugstaub finden. Versuche ergaben, daß schweflige Säure im Boden sofort zu Schwefelsäure oxydiert wird, und daß, wenn genügende Mengen von Basen im Boden vorhanden sind, diese (und mithin auch die schweflige Säure) ohne Schaden für den Boden ist. Zinkoxyd stört im Boden in geringen Mengen kaum die Entwicklung der Pflanzen, dagegen erwies sich Zinksulfat als überaus schädlich. Rh.

L. Stefel. Versuche mit Aschenbrandtpulver und Fostit zur Bekämpfung der Peronospora (Die Weinlaube 1904, 121; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 186—188, [1905].)

Das Aschenbrandtsche Spritzpulver, von der Administration des „Ungarischen Weinbaues“ zu Budapest vertrieben, 1 kg 0,76 Kronen, enthält nach J. Schuch in %: 42 Kalkhydroxyd, 8,8 kohlensauren Kalk, 40,53 Kupfersulfat und 4 Zucker. Das zweite gegen Peronosporaschäden empfohlene und auch ziemlich verbreitete Mittel ist Souheurs Pflanzenschutzmittel „Fostit“, das nach den Angaben des Fabrikanten aus Kupfervitriol, Talkum und verschiedenen Salzen besteht. Ein Vergleich dieser beiden Mittel mit 1%iger Kupferkalkbrühe ergab, daß diese an Einfachheit der Anwendung, an Billigkeit und Zuverlässigkeit obigen teuren Präparaten vorzuziehen ist, und daß diese keine besondere Beachtung seitens der Weinbauer verdienen. Rh.

P. Hillmann. Die Verwendung von Streupulvern zur Bekämpfung des Hederaichs im Vergleich zu der Bespritzung mit Salzlösung. (Mitt. deutsche Landw.-Ges.; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 33, 767—768.)

Von Dr. Guichard, Chemische Fabrik Burg bei Magdeburg, wird unter dem Namen „Unkrauttod“ ein sehr feines Streupulver in den Handel gebracht, das aus reinem, wasserfreiem Eisenvitriol besteht. Bei einem Vergleich desselben mit einer 20%igen Eisenvitriollösung fand Verf., daß das Guichardtsche Streupulver wohl besser als die anderen derartigen Präparate ist, daß man aber im allgemeinen der billigen Bespritzung mit 15 bis 20%iger Eisenvitriollösung den Vorzug geben wird. Rh.

J. K. Haywood. Die nachteiligen Wirkungen von Schmelzereirauchgasen auf die Vegetation. (U. S. Dept. Agriculture, Bureau of Chemistry, Bl. Nr. 89, [1904].)

Verf. welcher Chef des Insektenvertilgungs- und Wasserlaboratoriums des Bureau of Chemistry ist, hat auf Ersuchen des Justizdepartements den durch eine Kupferschmelzerei in der Nähe von Redding,

Kalifornien, angerichteten Rauchschaden untersucht. Der Bericht, welcher durch schöne Illustrationen reich ausgestattet ist, kommt zu folgenden allgemeinen Schlußfolgerungen: 1. Schwefeldioxyd, wenn auch nur in sehr geringen Mengen in der Luft vorhanden, tötet die Vegetation; 2. diese Wirkung läßt sich an der Erhöhung der in dem Blattwerk enthaltenen Menge von Schwefeltrioxyd erkennen; 3. die Vegetation der Schmelzerei im Umkreise auf mindestens $3\frac{1}{2}$ Meilen nach Norden, 9 Meilen nach Süden, $3\frac{1}{2}$ Meilen nach Osten und 5—6 Meilen nach Westen ist schwer beschädigt worden; 4. das Wasser des Sacramentoflusses ist durch die Schmelzereiabgänge verunreinigt; 5. nach Ansicht des Verf. wird die Beschädigung der Vegetation andauern und über die bisherigen Grenzen noch hinausgehen, falls die Rauchgase nicht kondensiert werden; 6. die Rauchgase lassen sich kondensieren und zu Schwefelsäure verarbeiten. D.

Oswald Schreiner. Untersuchungen über Bodenabsorption von Phosphat. (Science 22, 77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Verf. hat die Absorption von Phosphaten durch verschiedene Bodenarten untersucht. Die Ergebnisse sind in Form einer Kurve wiedergegeben. Eine andere Kurve stellt das Verhältnis der Auswaschungen dar. Eine Vergleichung beider Kurven zeigt, daß die Auswaschungen viel langsamer vor sich gehen. Die Lösungen haben für die Bodenarten aller Art nahezu den gleichen Phosphatgehalt. Sowohl die Absorptions- wie die Auswaschungskurve sind für verschiedene Bodenarten verschieden. Mittelst Elektrolyse in porösen Zellen lassen sich die absorbierten Phosphate leicht ausscheiden. D.

F. K. Cameron. Laboratoriumsmethoden für das Studium der Bildung von „Alkali“. (Science 22, 77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die Arbeit enthält einen Bericht der von dem „Bureau of Soils“ in Washington benutzten Methoden, um die Bildung, Bewegung und Ansammlung von „Alkali“ verschiedener Art in den Boden des Öllandes im Westen der Vereinigten Staaten zu studieren. D.

Gilbert H. Hicks. Der Einfluß gewisser chemischer Düngemittel auf die Keimung von Samen. (Bll. Nr. 24, Division of Botany, U. S. Agric.-Dept.)

Der Verf. berichtet über die mit verschiedenen Pflanzensamen ausgeführten Versuche und kommt zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Chlorkalium und Natriumnitrat in Stärke von 1% und darüber wirken auf die Samenkeimung sehr nachteilig, sowohl bei direkter Anwendung, wie bei Mischung mit dem Boden.
2. Aus Phosphorsäure und Kalk zusammengesetzte Düngemittel wirken erheblich weniger nachteilig als Natriumnitrat oder Chlorkalium und vermögen, wenn nicht im Übermaß angewendet, keinen Schaden zu verursachen.
3. Chemische (commercial) Düngemittel sind nicht in direkten Kontakt mit keimenden Samen zu bringen.
4. Aus der Wirkung, welche Chemikalien auf Samen vor dem Pflanzen haben, läßt sich kein Schluß auf die Wirkung der Chemikalien im Erdoden ziehen.
5. Hauptsächlich leiden unter den chemischen Düngemitteln die

jungen Keime, sobald sie die Samenhülle verlassen, und bevor sie aus dem Boden aufsprießen, während die Samen selbst wenig oder überhaupt nicht angegriffen werden.

6. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Verwendung von Kali, Phosphorsäure, Stickstoff oder Kalk als Düngemittel die Keimung befördert.

D.

C. Hartwich und G. Hakanson. Über Glyceria fluitans, ein fast vergessenes einheimisches Getreide. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 10, 473 bis 478. 15./10. 1905. Zürich.)

Die Untersuchung einer Probe ergab folgende Zusammensetzung: Wasser 13,54, Eiweiß 9,69, Fett 0,43, Stärke und Zucker 75,06, Rohfaser 0,21, Asche 0,61%. C. Mai.

H. v. Feilitzen. Über den Einfluß des Saatgutes, des Bodens und der Düngung auf die Beschaffenheit des Mehdkörpers des geernteten Kernes bei Sommerweizen und Gerste. (J. f. Landw. 52, 401—412, 1904. Jonköping.)

Die für Brauereizwecke verwendete Gerste soll bekanntlich einen möglichst hohen Prozentgehalt mehliger Körner aufweisen, da diese stärkereicher und proteinärmer als die glasigen sein sollten und auch bessere Keimung aufwiesen. Es zeigte indes eine Reihe von Untersuchungen, daß man bei der Beurteilung einer Gerstenprobe nicht direkt aus mehliger oder glasiger Beschaffenheit auf höheren oder niedrigeren Proteingehalt schließen darf, da Sorte und Provenienz von bedeutendem Einfluß sind. Feilitzen fand in derselben Kornprobe bei Sommerweizen und Gerste die glasigen Körner merklich proteinreicher als die mehligen. Die Beschaffenheit des Mehdkörpers des Saatgutes übt keinen nennenswerten Einfluß weder auf Ernteertrag, noch auf Korngröße aus, dagegen ist der Einfluß des Bodens, der Düngung und in erster Linie der Witterungsverhältnisse ein bedeutender. Der Gehalt an glasigen Körnern war erheblicher auf Moor- als auf Mineralboden; Stickstoffdüngung erhöhte im allgemeinen etwas den Prozentgehalt glasiger Körner; der Proteingehalt des Kernes war im allgemeinen auf Moorboden höher als auf den mineralischen Bodenarten.

H. Sertz.

v. Seelhorst und Fresenius. I. Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Gehalt des Haferstrohs am Gesamt- und an Eiweißstickstoff. (J. f. Landw. 53, 27—28, 1905. Göttingen.)

Von der bekannten Tatsache ausgehend, daß die Feuchtigkeit des Bodens einen ziemlich bedeutenden Einfluß auf den Stickstoffgehalt des Strohs hat, verfolgten Verff. die weitere Frage, wie mit Zunahme der Feuchtigkeit der Erde der Eiweißstickstoff und der verdauliche Eiweißstickstoff abnehmen. Sie fanden bei Haferversuchen, daß der Eiweißstickstoff in geringerem Maße als der Gesamtstickstoff, der verdauliche Eiweißstickstoff in stärkerem Maße als der Gesamtweißstickstoff abnimmt. Es ist daher unter sonst gleichen Verhältnissen das in einem trockenen Jahre bzw. auf trockenem Boden gewachsene Stroh durch höhere Gehalt an verdaulichem Protein bedeutend wertvoller als das in feuchtem Jahre oder auf feuchtem Boden gewachsene.

H. Sertz.

v. Seelhorst. II. Refraktionen über Düngungen auf Grund der im letzten Jahrzehnt auf dem E-Feld gemachten Erfahrungen. (J. f. Landw. 53, 29—60, [1905].)

Die alte Erfahrung, daß die Jahreswitterung das Ernterestultat in hohem Maße beeinflußt, und man ein sicheres Urteil über den Nutzen eines Düngemittels erst aus den Versuchsergebnissen verschiedener Jahre gewinnen kann, fand Seelhorst auch bei seinen Versuchen wieder bewährtheit. Bei Getreidearten (Roggen, Winter- und Sommerweizen, Gerste, Hafer) wirkte nur die N-Düngung; bei Erbsen, Bohnen- und Vietsbohnen brachte Kali eine starke Ertragssteigerung; bei Runkelrüben wirkte in erste Linie Stickstoff, dann Kali; bei Kartoffeln nur eine Stickstoff- und Kalidüngung zusammen. Der Einfluß der einzelnen Witterungsfaktoren auf die Ernte war schwer festzustellen. Für Getreidearten und Erbsen waren bestimmte Zusammenhänge zwischen Witterung und Ernte zu finden, doch traten auch einzelne, nicht sicher zu erklärende Ausnahmen auf.

H. Sertz.

H. Plahn. Getreidetrocknung. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 33, 720, [1904].)

Die bei 60° künstlich getrockneten Körner behalten weit länger ihre Keimfähigkeit (6—7 Jahre) als nicht getrocknetes Getreide. Wahrscheinlich beruhen auch die an dem ausländischen Getreide gerühmten Vorzüge auf seinem geringeren Wassergehalt, der entweder durch natürliche Trocknung an der Sonne (Kalifornien) oder aber durch künstliche (Finnland) erzielt wird. Dem Saatgetreide verleiht die Trocknung eine erhöhte Keimenergie und eine dauernde Keimfähigkeit; der Lagerfrucht wird dadurch eine längere Aufbewahrungsmöglichkeit verliehen und auch die Backfähigkeit eines Mehles gesteigert. Allerdings fehlt es noch an brauchbaren Maschinen zum Trocknen des Getreides für den Kleinbetrieb.

Rh. -

M. Nagaoa. Das Verhalten der Reispflanze zu Nitrat und Ammoniumsalzen. (Bull. of the College of Agric. 6, 285, [1905]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 148—157, [1905].)

Reispflanzen können Nitratstickstoff nicht so gut ausnützen als Ammoniakstickstoff. Die Ursachen hiervon sind: 1. Die Sumpfpflanzen häufen in ihren Blättern nicht genug Zucker an, um alle Salpetersäure in Protein umzuwandeln. Die bleiche, gelbliche Farbe der mit Nitraten gedüngten Reispflanzen ist wahrscheinlich die Folge des physiologischen Einflusses der angehäuften Nitrat. 2. In Sumpfböden findet Denitrifikation und auch Bildung von giftigen Nitriten statt. Ferner zeigte der mit Salpeter gedüngte, in Flaschen gefüllte Boden eine Abnahme des Stickstoffgehalts. Wenn der Düngewert des Ammoniumsulfats gleich 100 ist, dann hat der Salpeterstickstoff einen Wert bei Sumpfreis von 40, Flattersimse von 37, Pfeilkraut von 33.

Rh.

J. J. Vanha. Blattbrünne der Kartoffeln (Dürrfleckigkeit). (Naturw. Z. f. Land- u. Forstwissenschaft [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 251—253, [1905].)

Diese, der gewöhnlichen Kartoffelkrankheit sehr ähnliche Erkrankung, ist auf die Tätigkeit eines

Pilzes Sporidesmium solani variens (nova spec.) zurückzuführen. Zur Vertilgung der Krankheit empfiehlt Verf.: 1. Sobald sich schwarze Flecken auf den Blättern zeigen, muß eine erste Bespritzung mit der 1%igen Bordeauxbrühe erfolgen; in etwa 2—3 Wochen, wenn sich wieder neue Flecken zu bilden beginnen, muß die Bespritzung wiederholt werden. 2. Nach der Kartoffelernte sind sämtliche Pflanzenrückstände, insbesondere das vertrocknete Kartoffelkraut, aus dem Felde möglichst vollständig zu räumen und zu verbrennen. Die so gewonnene Pflanzenasche ist ein gutes Düngemittel, namentlich für dasselbe Feld, auf dem die Pflanzen gewachsen sind. 3. Das geerntete Kartoffelfeld ist aus dem angeführten Grunde mit gut wendendem Pfluge tief zu ackern. 4. Das nächste Jahr dürfen auf dasselbe Feld oder auf naheliegende Felder keine Kartoffeln gebaut werden, da der Pilz auf den abgefallenen Blättern und Pflanzenrückständen am Boden überwintert und sich im Frühjahr wieder weiter verbreitet.

Rh.

W. Schniedewind und D. Meyer. Über das verschiedene Verhalten der Kartoffeln und Futterrüben gegen Kalirohsalze und reine Kalisalze. (Landw. Jahrbücher 33, 347, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 161—164, [1905].)

Feldversuche haben ergeben, daß Rüben, besonders Futterrüben, für eine Kalidüngung in Form von Rohsalzen dankbarer sind, als für eine solche in Form von hochprozentigen Salzen, während das Umgekehrte bei den Kartoffeln der Fall ist. Dem entsprechend wird man die Kartoffel zweckmäßig immer mit hochprozentigem Kali, die Rüben aber nicht mit derartigen 40%igen Kalisalzen düngen. Die aus den Kalisalzen aufgenommenen Kalimengen waren folgende:

	Kartoffeln.	Rüben.
	g	g
Schwefelsaures Kalium	9,41	K ₂ O 7,90
Chlorkalium	9,60	K ₂ O 9,40
Kainit	9,35	" 9,41
Kieselsaures Kalium.	8,77	" 9,11
Kohlensaures Kalium	8,73	" 8,98
Melasseschlempedünger	7,07	" 4,51

Am schlechtesten wurde das Kali des Melasseschlempedüngers ausgenutzt, während das des Kainits eben so gut ausgenutzt wurde, wie das der am besten ausgenutzten reinen Kaliumsalze, was insofern besonders erwähnenswert ist, als die Rüben große Mengen von Natron aus dem Kainit aufgenommen hatten.

Rh.

H. Süchtig. Über die schädigende Wirkung der Kalirohsalze auf die Kartoffel. (Landw. Vers.-Stat. 61, 397—449, 1905. Berlin.)

Von der Tatsache ausgehend, daß Kalirohsalze schädlich bei der Düngung von Kartoffeln wirken, spricht Verf. zunächst die verschiedenen Anschauungen über die Ursache dieser Erscheinung, welche die einen auf Chlorgehalt, die anderen auf die sogenannten Nebensalze zurückzuführen suchten. Er legt die Wirkung des Magnesiums dar, welche keine schädigende sein soll, und untersucht den Einfluß des Natriums und Chlors auf die Kartoffelpflanze, ferner auch die Sortenverschiedenheiten der Kartoffel in ihrer Beziehung zur Schädigung durch Kalirohsalzbestandteile. Die Ergebnisse

nisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die schädigende Wirkung des Chlornatriums auf das darin enthaltene Chlor zurückzuführen sei, unter dem Einfluß der Düngung mit Natriumsalzen eine Herabsetzung der Kaliaufnahme erfolgte und die bei den Kartoffelsorten wechselnde Höhe der Schädigung (durch die Begleitbestandteile des Kalis) auf die bei den Sorten verschiedenen starke Nährwirkung des in der Düngung zugleich gebotenen Kalis zurückzuführen ist. *H. Sertz.*

W. Schneidewind und D. Meyer. Die Wirkung verschiedener Stickstoffformen, insbesondere von Ammoniak und Salpeter, auf Kartoffeln und Hafer. (Landw. Jahrbücher 33, 335, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 158—161, [1905].)

Verff. fanden 1. Das Ammoniak erzeugt eine höhere Menge Kartoffelknollentrockensubstanz, als der Salpeter, im Gegensatz zu den Rüben, was teilweise darin seinen Grund hat, daß die Rübe für das Natron des Salpeters sehr dankbar ist, während die Kartoffel dasselbe so gut wie verschmäht. 2. Beim Hafer wurde durch den Salpeter etwas mehr Trockensubstanz erzeugt, als durch das Ammoniak; auf eine besondere Vorliebe des Hafers für Ammoniak kann daher nicht geschlossen werden, ohne damit sagen zu wollen, daß der Hafer den Ammoniakstickstoff nicht besser ausnutzt, als andere Getreidearten. 3. Eine bestimmte Menge von aufgenommenem Ammoniakstickstoff erzeugte mehr Trockensubstanz, als eine gleiche Menge von aufgenommenem Salpeterstickstoff. Noch sparsamer, als der Ammoniakstickstoff wurde der organische innerhalb der Pflanze verwendet. Je weniger intensiv eine Stickstoffform wirkt, desto mehr organische Substanz, je intensiver, desto weniger organische Substanz wird durch die gleiche Menge von aufgenommenem Stickstoff erzeugt. 4. Durch Teilung der Salpetergabe und allmähliche Zuführung derselben werden keine Vorteile erzielt, ebenso wenig durch kombinierte Gaben der verschiedenen Stickstoffformen. *Rh.*

E. Scheibaux. Zur Konservierung von Kartoffeln. (J. d'agriculture pratique; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 71, [1905].)

Verf. empfiehlt, Verbrauchskartoffeln in trockner Erde derart aufzubewahren, daß dieselben nicht zu tief (20—25 cm) zu liegen kommen, da sie sonst aus Mangel an Sauerstoff zur intramolekularen Atmung gezwungen sind, die schließlich zu einem Zerfall führen muß. Andererseits ist es aber auch verkehrt, die Knollen nur oberflächlich mit Erde zu bedecken, da hierdurch der Keimprozeß zu sehr befördert wird. *Rh.*

J. Volhard. Wie wirkt ein Überschuß von kohlensaurem Kalk im Futter auf die Ausnutzung der Futterbestandteile? (Landw. Vers.-Stat. 61, 305—312, [1904].)

In manchen Futtermitteln tritt kohlensaurer Kalk als Verunreinigung auf (z. B. bei der Fabrikation getrockneter Schlempe), häufig wird er auch absichtlich fertigen Futtermitteln beigegeben. Es erschien daher eine Prüfung seiner chemisch-physiologischen Wirkung gewiß von Interesse. Obwohl im ganzen Verdauungskanal durch Beigabe kohlensauren Kalks Verdauungsstoffe von saurer Beschaffenheit neutralisiert werden müßten, war

bei der Verfütterung von Calciumcarbonat kein merkbarer Einfluß auf die Ausnutzung des Futters festzustellen, und verinochte also der beigegebene kohlensaure Kalk die Verdauung der eingeführten Futterstoffe nicht merklich zu beeinträchtigen. Es bildet jedoch beimengter kohlensaurer Kalk einen wertlosen Ballast des Futters und ist demnach zu beanstanden. Ferner kann die Vermutung nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, ob bei sehr lange andauernder Verfütterung stickkalkhaltiger Futtermittel doch nicht eine allmähliche Schädigung der Verdauungsorgane eintritt, und die Bildung von Harn- und Darmsteinen eine wesentliche Förderung erfährt. *H. Sertz.*

F. W. J. Bockhout und J. J. Ott de Vries. Über die Selbsterhitzung des Heus. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 123—126.)

Die Selbsterhitzung des Heus wird nicht durch Bakterien verursacht, wie bis jetzt allgemein angenommen, sondern ist ein rein chemischer Prozeß. Dabei findet Temperaturerhöhung statt, die fast 100° erreichen kann; Pentosane und stärkähnliche Stoffe werden angegriffen, sowie Ameisensäure gebildet. Das hierbei wirkende Agens ließ sich noch nicht ermitteln, auch die notwendige Gegenwart von Wasser bedarf noch der Aufklärung. Wie die Selbsterhitzung des Heus, dürfte nach Verf. noch manch anderer Prozeß, der bisher als eine Folge der Bakterientätigkeit oder Enzymwirkung betrachtet wurde, sich in Zukunft als ein rein chemischer erweisen, so z. B. unter anderem die Tabakfermentation. *Rh.*

B. Tomei. Analysen der frischen Kastanien und Betrachtungen über ihren Nährwert und ihr Düngungsbedürfnis. (Staz. sperim. agr. 1904, 37, 185—199.)

Die Kastanien dienen in Italien während der Wintermonate der armen Bevölkerung als Nahrungsmittel, doch ist ihr Nährwert nach den Analysen des Verf. nur sehr gering anzuschlagen, selbst wenn sie getrocknet und zu Mehl gemahlen werden. Als Düngemittel eignet sich für Kastanien am besten Stallmist, ferner ist eine Zugabe von Lupinen, Thomasmehl, Kaliumchlorid- oder -sulfat zu empfehlen. *Rh.*

W. Mooser. Zur Kenntnis der Arachis. (Landw. Vers.-Stat. 60, 321, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 285, [1905].)

Aus dem alkoholischen Extrakt des Erdnußmehls hat Verf. einen alkaloidähnlichen Körper, Arachin, isoliert, auf den die beim Verfüttern von Erdnußkuchen bisweilen beobachteten Vergiftungsscheinungen wohl zurückzuführen sind. Derselbe stellt einen gelbgrünen Sirup dar, der in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Petroläther dagegen unlöslich ist und wohl die Formel $C_5H_{14}ON_2$ besitzt. Das Chlorhydrat des Alkaloids zeigte bei subkutanen Einspritzungen an Fröschen und Kaninchen eine vorübergehende Verminderung der Nervensensibilität und eine allgemeine Erschlaffung. Das Arachin ist anscheinend ein ständiger Begleiter der Erdnußkuchen. *Rh.*

M. Passon. Zur Beifütterung mit phosphorsaurem Kalk. (J. f. Landw. 53, 113—135, [1905].) Studien über die Resorption des phosphorsauren

und kohlensauren Kalks, der anderen Phosphatarten und deren Einfluß auf den Organismus, insbesondere das Skelett bei normalen Futter bildeten den ersten, Einfluß der Beifütterung von Erdphosphaten und Carbonaten auf den Organismus bei kalk- und phosphorsäurearmem und saurem Futter den zweiten Teil vorstehender Abhandlung. Ferner werden Beziehungen der Knochenbrüchigkeit zur Fütterung mit Kalkphosphat und einige in den käuflichen Futterkalken vorkommende Verunreinigungen und deren Einfluß auf die Futtertiere besprochen. Bei normal zusammengesetztem Futter erwies sich eine Beigabe von phosphorsaurem Kalk als überflüssig (ohne Wirkung auf Knochen- und Fleischbildung) und erschien nur bei an Kalkphosphaten armem Futter (Kartoffeln, Schlempe) wie saurem Futter angezeigt, in welch letzterem Falle kohlensaurer Kalk sehr nützlich bzw. oft allein ausreichend erschien. — Kalkphosphat ist für vorliegende Fälle nicht durch andere Erdphosphate zu ersetzen. Durch Beigabe von phosphorsaurem Kalk zum Futter der Milchkuhe kann eine phosphorsäure- und kalkreiche Milch erzielt werden, daher eine zur Aufzucht junger Tiere geeignete. — Die Knochenbrüchigkeit röhrt vom Mangel an Kalkphosphatverbindungen im Futter her (besonders bei sehr trockenen Sommern eintretend), und ist in diesbezüglichen Fällen mit Beifütterung von phosphorsaurem Kalk rechtzeitig einzusetzen. Das präzipitierte Kalkphosphat ist für diesen Zweck die beste Beigabe. *H. Sertz.*

A. Köhler, Honcamp, Just, Volhard, Popp und Zahn. Über die Assimilation des Kalkes und der Phosphorsäure aus verschiedenen Kalkphosphaten durch wachsende Tiere. (Landw. Vers.-Stat. 61, 451—479, 1904. Möckern.)

Bei der großen Bedeutung, welche Kalk- und Phosphorsäure für den tierischen Organismus haben, waren vergleichende Untersuchungen über die Assimilationsfähigkeit der Phosphorsäure und des Kalkes im gefällten Tri- und Dicalciumphosphat, im entleimten Knochenmehle und in den calcinierten Knochen durch Versuche an Tieren gewiß von großem Werte, umso mehr Knochenmehle, calcinierte Knochen und Knochenasche als Ersatz für präzipitierten phosphorsauren Kalk mit großer Reklame angepriesen werden. Es zeigte sich, daß die Versuchstiere Phosphorsäure und Kalk am geringsten sowohl aus dem entleimten Knochenmehle als aus den calcinierten Knochen aufgenommen hatten. Im allgemeinen brachten diejenigen Kalkphosphate, deren Phosphorsäure in geringem Grade von der Petermann'schen Citratlösung gelöst wurde, auch den Versuchstieren geringen Nutzen (Ausnahme bildete das gefällte reine Tricalciumphosphat), und bietet somit die Petermann'sche Citratlösung ein geeignetes analytisches Hilfsmittel zur Unterscheidung der minderwertigen Handelssurrogate von den Präzipitataten. *H. Sertz.*

A. Morgen, C. Berger und G. Fingerling. Untersuchungen über den Einfluß des Nahrungsfettes und einiger anderer Futterbestandteile auf die Milchproduktion. (Landw. Vers.-Stat. 61, I bis 285, [1904].)

Verff. geben in der Einleitung ihrer umfangreichen

Arbeit vor allem einen kurzen Rückblick auf die große Reihe von Untersuchungen, die hierüber bereits in früheren Jahren ausgeführt wurden, über eine Frage, die wohl wie kaum eine zweite oftmals bereits der Gegenstand eingehender Studien war. Sie stellten Versuche mit Schafen und Ziegen an, und bestand ihr Versuchsplan darin, ein Normalfutter, das im Gehalt an verdaulichen, stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffen und besonders an Fett reichlich bemessen war, mit einem an Fett extrem armen, im Gesamtgehalt an Stickstoff freien jedoch gleichen Futter bezüglich seiner Wirkung auf Milchmenge und Milchbeschaffenheit zu vergleichen. Dieser Plan wurde im Laufe der Versuchsjahre nach den verschiedensten Gesichtspunkten hin erweitert. Als Normalfutter diente Wiesenheu bester Qualität, fettarmes Futter (Mischfutter) wurde aus extrahierte Strohstoff, Stärke, Zucker, Troponabfall unter Zugabe von Futterkalk, Kochsalz, Heuasche, hergestellt. Die in ausführlichen Tabellen niedergelegten einzelnen Resultate beziehen sich auf Zusammensetzung der Futtermittel, Futterversuche, Nährstoffversuche, Zusammensetzung der Milch, täglich produzierte Menge Milch und Milchbestandteile, tägliches Lebendgewicht, Zusammensetzung der Milchrohsubstanz; hieran schließen sich die Ausnutzungsversuche (mit Heu, Stroh, Strohstoff). Die Hauptergebnisse der großen Versuchsreihen werden dahin zusammengefaßt, daß das Nahrungsfett bis zu einer gewissen Grenze eine einseitig günstige Wirkung auf die Produktion von Milchfett ausübt und in dieser Wirkung weder durch Kohlehydrate, noch durch Proteinstoffe ersetzt werden konnte. Es darf daher das Fett im Futter der Milchtiere nicht fehlen, während es für die Erhaltung der Tiere ein mehr nebensächlicher Nährstoff sein dürfte. Das Nahrungsfett ist nur Material für die Bildung von Milchfett und hierfür viel geeigneter als Kohlehydrate und vielleicht auch noch mehr als Proteinstoffe. Was endlich die Wirkung der Reizstoffe als Beigabe an hieran armem Milchfutter anlangt, so sei an dieser Stelle auf die ausführlicheren Untersuchungen G. Fingerlings verwiesen. (S. folg. Ref.) *H. Sertz.*

G. Fingerling. Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Futteraufnahme, Verdaulichkeit und Milchsekretion bei reizlosem und normalem Futter. (Landw. Vers.-Stat. 62, 11—179, 1905. Hohenheim.)

Die bei der Ernährung der Tiere wichtige Frage des Einflusses der Gewürz- oder Reizstoffe bildete den Ausgangspunkt einer großen Reihe eingehender Untersuchungen. Im ersten Teil der Versuche wurde der Einfluß von Reizstoffen auf die Futteraufnahme, die Verdaulichkeit und die Milchsekretion bei einem reizstoffarmen Futter, d. h. die Wirkung des Reizstoffes an sich, in einem zweiten Teil deren Einfluß auf die Futteraufnahme, Verdaulichkeit und Milchsekretion bei einem reizstoffreichen Normalfutter erprobt. Die Ergebnisse aus letzteren Untersuchungen dürften vor allem wertvolles, durch exakte Versuche erhaltenes Material im Kampfe gegen die als Geheimmittel vertriebenen Vieh-, Milch- und Mastpulver bieten. — Als Reizstoffe dienten Fenchel-, Bockshorn- und

Anissamen, die, ohne einen Nährstoffwert zu besitzen, schon in sehr geringen Mengen entsprechende Wirkung ausübten. Alle zu den Versuchen verwendeten Futtermittel waren vorher auf Gehalt an Roh- und Nährstoffen untersucht; bei den Versuchstieren wurde u. a. Lebendgewicht, Tränk Wasser und Abgänge in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Eine günstige Wirkung der Reizstoffe trat nur bei einem Futter ein, das an Reizstoffen äußerst arm, bzw. frei war, einem Futter, das in der Praxis wohl niemals vorkommen dürfte, während bei einem normalen, reizstofffreien Futter eine Reizstoffzufügung sich als wirkungslos, unter Umständen sogar als schädlich erwies. Die erwähnten Reizstoffträger bewirkten weder bei einem reizstoffarmen, noch bei einem reizstoffreichen Futter eine bessere Verdaulichkeit. Die Zugabe von Reizstoffen in der Praxis beschränkt sich also nur auf die seltenen Fälle, bei denen abnormes Futter, z. B. beregnetes Heu, vorliegt; in allen anderen Fällen ist ein solcher Zusatz zum mindesten unrentabel, wenn nicht schädlich. Vor allem warnt Verf. am Ende seiner Arbeit vor dem Ankauf jener Vieh-, Milch- und Mastpulver, die im wesentlichen ein Gemenge eingangs erwähnter Samen darstellen und weit über den reellen Wert bezahlt werden müssen.

H. Sertz.

Arthur Kirsten. Beobachtungen über die Schwankungen der Menge und der Zusammensetzung der Sammelmilch einer Milchviehherde bei Weidegang unter besonderer Berücksichtigung des Weidewechsels und der Witterung. (Landw. Jahrbücher 33, 925—937, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 275—278, [1905].)

Die Untersuchungen ergaben: 1. Der Weidewechsel veranlaßt in der Regel eine plötzliche Steigerung der Milcherträge. Als Grund dafür ist die plötzlich gesteigerte Futteraufnahme in Betracht zu ziehen. 2. Die Milcherträge gingen bald, aber allmählicher, als beim Ansteigen, infolge der geringer werdenden Futtermenge und der durch diese veranlaßten größeren Bewegungstätigkeit der Tiere zurück. 3. Auf die Zusammensetzung der Milch hat die durch den Weidewechsel veranlaßte Fütterungsänderung anscheinend keinen Einfluß ausgeübt. 4. Der im Verlaufe der beiden Beobachtungsmonate (August, September) beobachtete übermäßig große Rückgang des Milchertrages der Herde ist als eine Folge nachteiliger Beeinflussung des Wohlbefindens der Tiere durch anhaltend schlechtes Wetter zu bezeichnen. 5. In der Zusammensetzung der Milch werden bedeutende Schwankungen beobachtet, die größten im Fettgehalt, sogar an aufeinander folgenden Tagen. Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz war ziemlich konstant. Sonach ergeben sich für die Gesamt-trockenmasse annähernd gleich große Schwankungen wie für den Fettgehalt. Die Ursache ist in erster Linie das „Zurückhalten“ der Milch infolge der Beunruhigung der Tiere durch Weidewechsel und abnormale Witterungserscheinungen und die durch solche äußeren Einflüsse veranlaßte unregelmäßige Nahrungsaufnahme. 6. Aus den angestellten Beobachtungen ergibt sich, daß die Molkereien, die die Milch nach Fettgehalt bewerten, besonders bei Weidefütterung auf eine möglichst häufige Probenahme zu sehen haben. 7.

Bei Weidegang dürfte daher auch der Hauptwert der sogenannten Stallprobe in der Bestimmung und Beurteilung des Gehaltes der Milch an fettfreier Trockenmasse liegen. Jedenfalls ist bei der Stallprobe den äußeren Einflüssen der Witterung und des Weidewechsels besondere Beachtung zu schenken.

Rh.

Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Vertilgung der Blutlaus und anderer tierischer Pflanzenschädlinge. (Nr. 162 766. Kl. 45f. Vom 7./6. 1904 ab. Arthur Kah! in Würzburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines zur Vertilgung der Blutlaus, sowie anderer Schädlinge der Landwirtschaft, des Obst- und Gartenbaues dienenden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß in einer durch Destillieren eines Gemisches von Kolophonum und Alkohol in eine mit Terpinöl gefüllte Vorlage erhaltenen und mit Alkohol versetzten Flüssigkeit Kolloidiumwolle und das als Rückstand der Alkoholdestillation erhaltene Harz aufgelöst werden. —

Durch die Verwendung des Mittels wird nicht nur eine Verstopfung der Atmungsorgane der Schädlinge erreicht, sondern diese letzteren werden auch von der rasch erstarrenden Masse ganz überzogen und zusammengepreßt. Durch Erhärtung und Verkrustung der Flüssigkeit erhält auch der Baum einen sicheren Schutz gegen Neuinfektion, indem die Kruste so hart wird, daß die Blutläuse mit ihren Saugrüsseln nicht durchzudringen vermögen.

Wiegand.

Verfahren zur Gewinnung keimfreier und hochwirksamer Stoffwechselprodukte des Rauschbrandbazillus. (Nr. 161 622. Kl. 30h. Vom 15./11. 1903 ab. Dr. Arthur Schattenfroh und Dr. Roland Grassberger in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung keimfreier und hochwirksamer Stoffwechselprodukte des Rauschbrandbazillus, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige Rauschbrandkulturen durch eine frisch hergestellte Filterschicht aus breiförmig geschlämpter Kreide, die auf porösen Materialien aufruht, filtriert wird. —

Das Verfahren gestattet die Herstellung von Flüssigkeiten, die frei von den Rauschbrandbazillen selbst und deren Sporen sind, aber noch die volle Giftwirkung besitzen, während bei Benutzung anderer Filter zwar unter Umständen auch keimfreie Filtrate erhalten werden können, aber auch die Giftstoffe fast vollständig in den Filtern zurückgehalten werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Magermilch aus den Rückständen der Ölfabrikation für Fütterungszwecke. (Nr. 162 480. Kl. 53 g. Vom 13./2. 1904 ab. Dr. Eugen Josing in Branitz in Oberschlesien.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Magermilch aus den Rückständen der Ölfabrikation für Fütterungszwecke, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte Material mit lauwarmem Wasser unter Zusatz von Ätzkalk extrahiert und der so erhaltene noch mit Zucker versetzte Extrakt in üblicher Weise von

dem Ungelösten durch Absitzenlassen des letzteren getrennt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material zwecks Erzeugung des Zuckers aus den Rückständen selbst einer Behandlung mit Diastase unterworfen wird. —

Durch den Zusatz von Ätzkalk werden die Eiweißstoffe und Kohlehydrate aufgeschlossen und ein Teil des Kalks in Form löslicher Salze in den Extrakt eingeführt, wodurch die Knochenbildung begünstigt wird. Der Zusatz von Kalk zu letzterem Zwecke ist bisher nur in Form von kohlensaurem Kalk geschehen, wobei eine Einwirkung auf Eiweiß und Kohlehydrate nicht eintreten kann. Der Zusatz von Diastase behufs Bildung von Zucker in den Rückständen selbst ist an sich nicht unbekannt, bisher aber nur in der Weise geschehen, daß zunächst zwecks Verkleisterung und Lösung der Stärke gekocht wurde, was hier ausgeschlossen ist, da dabei das Eiweiß gerinnen würde, und Stoffe extrahiert werden würden, die den Geschmack und Geruch beeinträchtigen. Das Produkt kann in ähnlicher Weise wie Milch durch Eindicken im Vakuum in haltbare Form übergeführt werden. Dieses Präparat ist in Wasser leicht löslich oder emulgierbar und kann dann ebenso wie die Flüssigkeit selbst verwendet werden. Durch Selbstgärung kann man aus der Flüssigkeit ein kumysähnliches Getränk erhalten. Das Verfahren gestattet somit auf einfache Weise die Gewinnung eines wertvollen Produktes, während bisher nur entweder die gesamten Öl-kuchen zu Futterzwecken verwendet, oder durch umständliches Verfahren reines Eiweiß oder stark eiweiß- und fetthaltige Körper gewonnen wurden.

Karsten.

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

H. B. Dixon. Über die Natur der Explosionen in Gasen. (Berl. Berichte 1905, 38, 2419—2447.)

Verf. bespricht zunächst die Theorie der diskontinuierlichen Verbrennung von Bunsen und verwirft dieselbe. Auch die Anschauung Bunsens, nach welcher die Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme ausbreitet, mit der der Erreichung der Höchsttemperatur synchron ist, sei nur für die Explosionswelle zutreffend, hingegen nicht für die Anfangsstadien. An Hand der Versuche von Baker bespricht Verf. weiter die katalytische Wirkung des Wasserdampfes auf die Verbrennung und den Einfluß, welchen diese Wirkung auf die Fortpflanzung der Explosionswelle ausübt. Weiter wird die zur Berechnung der Geschwindigkeit der Explosionswelle von Berthelot aufgestellte Formel modifiziert, in Rücksicht darauf, daß diese Welle nicht nur durch die verbrannten, sondern auch durch die unverbrannten Moleküle übertragen wird. Auf diese Weise wird eine gute Übereinstimmung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Schallwelle in so hoch erhitzten Gasgemischen mit der einer Explosion in langen Röhren erhalten. Verbreitet sich die Explosionswelle in einer geschlossenen Röhre, so wird sie am Ende reflektiert und geht durch das explodierte Gas zurück. Ange-

nommen, daß sich diese reflektierten Wellen wie Schallwellen verhalten, so kann man aus der Geschwindigkeit derselben die Temperatur des explodierten Gasgemisches berechnen. Aus den Photographien der Explosionsflamme ergibt sich, daß die Flamme am Zünddraht langsam einsetzt, dann rascher wird, bis sie als Explosionswelle die Maximalgeschwindigkeit und Intensität erreicht, welche sie gleichmäßig beibehält. Cl.

Prof. Dr. G. Lunge. Das Verdrängungsverfahren von J. M. und W. Thomsen zur Herstellung von Nitrozellulosen. (Zeitschr. f. das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, Jahrg. I, Nr. 1, 2—4. [1905].)

Verf. bespricht das in England im Jahre 1903 patentierte und in den Sprengstofffabriken zu Waltham Abbey ausgeführte Verfahren in eingehender Weise. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes:

Die Entfernung der Nitriersäuren wird nach Beendigung der Nitrierung ohne die Anwendung irgend welcher sich bewegender Maschinen, wie Pressen, Walzen, Vakuumapparate oder Zentrifugen bewerkstelligt. In demselben Gefäße, in dem die Nitrierung vorgenommen worden ist, wird gleich darauf die Säure aus der Nitrozellulose durch Verdrängung mit Wasser entfernt, bloß durch den Wasserdruck, ohne Anwendung eines Vakuums oder dergl. Es wurde gefunden, daß, wenn man Wasser sorgfältig auf die Oberfläche des Nitriegutes auflaufen läßt, während gleichzeitig die Säure unten langsam ablaufen kann, das Wasser die Säure aus den Zwischenräumen der Nitrozellulose vollständig verdrängt, ohne daß die Temperatur über den richtigen Grad hinaus steigt, und ohne daß sich die Säure irgend erheblich verdünnt. Infolge davon erhält man fast die ganze Säure in brauchbarem Zustande zurück und verbraucht viel weniger Wasser zum Vorwaschen, d. h. bis zur Überführung in die Kocher, als bei den alten Verfahren.

Verf. beschreibt ferner den für die Ausführung des Verfahrens in Betrieb befindlichen Apparat und veranschaulicht denselben durch beigegebene Skizzen. Als Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber den alten Verfahren wird angegeben: 1. Das Rauchen während der Nitrierung und während des Füllens und Leeren der Zentrifugen kommt in Fortfall. 2. Da es keine Nitriertöpfen und Zentrifugen mehr gibt, entfällt auch die häufige Belästigung durch Bruch von Töpfen und Beschädigung an Zentrifugen, mit den entsprechenden Verlusten an Zeit und Kosten; ebenso entfällt die in den Töpfen und Zentrifugen öfter eintretende Zersetzung der Nitrozellulose. 3. Das neue Verfahren ist viel einfacher gegenüber dem A belschen mit seinen zahlreichen Nitriertöpfen und Waschzentrifugen, als auch den Nitrierezentrifugen, denn jede Maschinerie kommt in Fortfall, woraus sich eine große Ersparnis ergibt. 4. Der Verlust an Nitriersäure beträgt nur 14% konz. Säure vom Gewicht der erzielten Schießwolle, gegenüber etwa 150% starker Säure beim Ausschleudern in Zentrifugen. 5. Die Vorwaschung bis zum Kochen erfordert viel weniger Wasser als bei den alten Verfahren. Cl.

Andrew Noble. Untersuchungen über Sprengstoffe. (Proc. Royal Soc. London 76, Serie A, 381 bis 386 [1905].)

Verf. hat Untersuchungen angestellt, um die Unterschiede bei der Umsetzung zu bestimmen, welche moderne Treibmittel erleiden, wenn sie unter allmählich sich steigerndem Drucke zur Explosion gebracht werden.

Die Versuche wurden ausgeführt mit 1. Cordite Marke I, 2. Modicide Cordite, bekannt als M. D. 3. mit Rottweiler Nitrozelluloseröhrenpulver.

Die Versuche ergaben folgendes: Die Umwandlung der drei Sprengstoffe bei verschiedenem Druck folgt im allgemeinen denselben Gesetzen. Mit wachsendem Druck steigt das Volumen der permanenten Gase zuerst etwas an und nimmt dann stetig ab. Die Gesamtgasmenge steigt bei Cordit I anfänglich etwas, während sie bei Cordit M. D. und Nitrozellulose mit steigendem Druck stetig abnimmt. Das Volumen der gebildeten Kohlensäure nimmt bei den drei Explosivstoffen mit wachsendem Druck bedeutend zu, das des Kohlenoxyds ab. Das Volumen des Wasserstoffs nimmt beträchtlich ab, das bei niedrigem Druck ganz unbedeutende Methanvolumen nimmt sehr rasch zu und beträgt bei dem höchsten Druck das 20–30fache wie beim niedrigsten. Annähernd konstant ist das Volumen des Stickstoffs und Wasserdampfes. Die freiwerdende Wärmemenge zeigt anfänglich eine geringe Abnahme, wächst aber wieder an, besonders rasch bei den höchsten Drucken. Die Angaben über die spez. Wärmen und Explosionstemperaturen sind nicht sicher, weichen aber wahrscheinlich nicht weit von der Wirklichkeit ab. Die relativen Energiemengen wurden durch Multiplikation des Gasvolumens mit der Explosionstemperatur erhalten. Der Grad der zerstörenden Wirkung eines Sprengstoffes ist bestimmt durch die bei der Explosion entwickelte Hitze und unabhängig vom Druck bei Cordit und Nitrozellulose. (Bezüglich der Ausführung der Versuche sei auf die Originalabhandlung verwiesen.)

Cl.

C. Napier Hake. Ein Fall von Nitroglycerinausschwitzung aus Sprenggelatine. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 915–916. [1905].)

Verf. stellte fest, daß bei einem Fall von Nitroglycerinausschwitzung aus Sprenggelatinepatronen nicht die Qualität des Sprengstoffs, sondern die der Patronenhülsen die Ursache war. Die Hülsen waren ganz oder teilweise aus Holzzellulosepapier hergestellt, welches nach dem Behandeln mit Schwefelsäure zur Überführung in Pergamentpapier kleine Löcher zeigten.

Cl.

R. Liouville. Über den in jedem Moment in einem geschlossenen Raum von kolloidalen Pulvern verschiedener Form entwickelten Druck. (Compt. r. d. Acad. d. sciences. 140, 708, 710, [1905].)

Verf. berechnet den Druck unter der Annahme daß, 1. das Pulver in konzentrischen Schichten abbrennt, die Kornform also gewahrt bleibt, 2. daß für die kolloidalen Pulver das Gesetz von Vieille gilt, d. h. daß die Verbrennungsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional ist der $2/3$. Potenz des Druckes. Unter diesen Annahmen läßt sich berechnen, wie groß der Druck in einem geschlossenen Gefäß ist, in welchem eine bestimmte Pulvermenge abbrennt, und zwar in jeder beliebigen Zeit nach erfolgter Zündung, wenn man die Konstanten des Pulvers kennt, nämlich spezifischen Druck,

Verbrennungsgeschwindigkeit bei konstantem Druck Kovolumen und spezifisches Gewicht.

Cl.

Sicherheitszünder. (D. R. P. 163 499. Kl. 78e. Vom 21./8. 1904. Roburitfabrik Witzen a. d. Ruhr.)

Der Zünder ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines bügelartigen, mit den reibenden Teilen in den Zündsatz eingebetteten Reibungsdrabtes, der im Ruhezustande mit dem Bügel an der Zündhülse anliegt und durch Herumlegen eine reibende Wirkung auf den Zündsatz ausübt.

Cl.

Verfahren zum Pressen von Schießwollblöcken.

(D. R. P. 166 420. Vom 13./4. 1904. Georg Wilson Bell, Suffolk, England.)

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung langer Schießwollblöcke, die sich für Ladungen von Unterseeminen, Torpedos und Granaten eignen. Dieselben sollen nicht, wie bisher, durch Zusammenfügen mehrerer kleiner Blöcke hergestellt, sondern aus einem Stück gearbeitet werden. Diese großen Körper sollen sich bezüglich Dichte und Wassergehalt von einem Ende zum andern völlig gleichmäßig verhalten, und darf die Differenz nicht mehr wie $1/2\%$ betragen, während die Blöcke, welche nach dem früheren Verfahren hergestellt wurden, Unterschiede bis zu 8% aufwiesen. Es ist ferner ein Apparat zur Herstellung solcher Blöcke beschrieben und durch eine beigelegte Zeichnung veranschaulicht.

Cl.

Schußanzünder. (D. R. P. 166 115. Vom 28./4. 1903. Gabriel Koch, Berlin.)

1. Schußanzünder, bei welchem durch zackenförmige Ausbildung des Reibungskörpers die Sicherheit bezüglich der Entzündung der Zündmasse erhöht werden soll, dadurch gekennzeichnet, daß als Reibungskörper ein elastisches, zweckmäßig sternförmig gezacktes, dünnes Blechplättchen benutzt wird, welches mit seinen Zacken an der Zündmasse entlang streichend, die Zündung des Schusses bewirkt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zugdraht eine Zündpille trägt, die beim Abschießen des Zünders durch die Zacken eines elastischen Blechplättchens getrieben wird.

Cl.

Verfahren zur Darstellung der Polythionsäuren und Sulfopolythionsäuren für die Zwecke der Zündholzfabrikation. (D. R. P. 165 090. Kl. 78b. Vom 13./4. 1904 ab. J. D. Riadel, A.-G. in Berlin.)

1. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf die aus löslichen, unterschwefligen Säuren Salzen durch Baryumsalze oder andere als Füllungsmittel brauchbare Salze gefällten Thiosulfate Kupferoxydsalze einwirken läßt.

2. Die Ausführungsform des oben gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von Salzen der Sulfopolythionsäuren für die Zwecke der Zündholzfabrikation in der Weise, daß man den gefällten Thiosulfaten vor dem Zufügen des Kupferoxydsalzes Schwefel beimischt.

Cl.

Vorrichtung zum Einsetzen von Zündhölzern in Tunkplatten. (D. R. P. 163 345. Kl. 78a. Vom

7./5. 1903. Superior Match Company in Detroit.)

Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch eine rostartig durchbrochene Einsatzplatte, an welcher eine mit Zähnen versehene Widerlagsplatte derart pendelnd aufgehängt ist, daß diese beim Vorschub in die Durchbrechungen der Einstoßplatte eintritt und mittels der Zähne die in den Nuten der Einstoßplatte liegenden Hölzer mit dieser Platte zusammen vorschiebt, während sich die Widerlagsplatte vor Beginn der Rückwärtsbewegung so weit senkt, daß die Oberflächen der Zähne mit den Grundflächen der in der Verlängerung der Schlüsse liegenden Nuten in gleicher Höhe stehen. *Cl.*

Langsam brennende Blitzlichtpräparate (Zeitlichtpräparate) für photographische Zwecke. (D. R. P. 165 259. Kl. 78d. Vom 29./6. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.)

Die Präparate bestehen aus einer Mischung von metallischem Aluminium oder Magnesium mit Wolframsäure oder Wolframaten, eventuell unter Zusatz von anderen Substanzen, welche die Verbrennungsdauer noch erhöhen oder weiter herabsetzen oder auf die Flammenfärbung von Einfluß sind. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Streichhölzern ohne Kopf. (D. R. P. 163 500. Kl. 78b. Vom 13./1. 1903. J. H. Christensen, Kopenhagen.)

Zur Herstellung dieser Zündhölzer werden die Holzspäne an der Spitze nitriert und nach Neutralisierung der Nitriersäure mit einer Zündsalzlösung imprägniert, welche im wesentlichen aus Baryumchlorat besteht unter Zusatz geringer Mengen Baryumsulfhydrat. *Cl.*

Ein neuer Sprengstoff. (Engl. Pat. 3789. Vom 23./2. 1905. Robert Imperiali, Neapel.)

Der Sprengstoff besteht aus 20 T. Barytsalpeter, 40 T. Kalisalpeter und 40 T. Pikrinsäure. *Cl.*

Herstellung hochbrisanter Sprengstoffe. (Engl. Pat. 14 545. Vom 14./7. 1905. Robert Imperiali, Neapel.)

Sprengstoff, bestehend aus 74 T. Ammonsalpeter, 6 T. Schwefelantimon und 20 T. Dinitrobenzol. An Stelle des Dinitrobenzols können auch Dinitrotoluol oder Dinitronaphthalin verwendet werden. *Cl.*

Verbesserungen bei der Herstellung von Chloratsprengstoffen. (Engl. Pat. 8746. Vom 25./4. 1905. Mit der Priorität der Anmeldung in Italien vom 12./12. 1904. Léon Thomas, Paris.)

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen oder plastischen Chlorat- oder Perchloratsprengstoffen.

Die pulverförmigen Sprengstoffe sollen derart hergestellt werden, daß man in geschmolzenes Dinitrotoluol Kaliumchlorat- oder Kaliumperchlorat einträgt, und zwar Dinitrotoluol 25%, Chlorat 75%. — Für den plastischen Sprengstoff ist nachstehendes Beispiel angegeben: Dinitrotoluol 23%, Nitrozellulose 2%, Chlorat 75%. *Cl.*

Verbesserungen bei Sprengstoffmischungen, welche Aluminium oder andere Leichtmetalle enthalten. (Engl. Pat. 6651. Vom 29./3. 1905. Firma G. Roth, Wien.)

Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffmischungen, die als Granat- oder Zündsatzfüllungen dienen können, dadurch gekennzeichnet, daß man

eine Mischung von 1 T. Schwefel, 4,5 T. Bleiperoxyd, 2,5 T. Kohle und 5,5 T. Kalisalpeter in fein gepulvertem Zustande einer Sprengstoffmischung von 45% Ammonsalpeter, 19,5% Di- oder Trinitrotoluol und 22% Aluminium zumischt. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Explosivmischungen, welche für Sprengkapseln geeignet sind. (Engl. Pat. 27 005. Vom 10./12. 1904. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., Berlin.)

Es werden folgende Beispiele angegeben:

	1.	2.	3.	4.
Knallquecksilber	36	36	40	40 T.
Bleichromat	40	40	20	20 „
Schwefelantimon	20	20	—	— „
Kaliumchlorat	—	—	16	— „
Bleiperoxyd	—	—	—	16 „
Glaspulver	4	4	6	6 „

Cl.

II. 17. Farbenchemie.

Richard Möhlau. Über die Konstitution der Purpursäure und des Murexids. (Berl. Berichte 37, 2686—2691. 9./7. [13./6.] 1904. Dresden.)

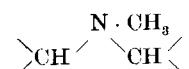
Das Murexid, das NH₄-Salz der Purpursäure, hat ein großes geschichtliches Interesse, ohne daß es gelungen wäre, seine Konstitution mit Sicherheit festzustellen. Die große Unbeständigkeit des Salzes und der freien Säure, deren Existenzfähigkeit der Verf. feststellte, führte ihn ebenso wie Pilóty zu der Vermutung, daß die beiden Alloxanreste nicht, in der Weise wie Matignon annimmt



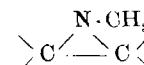
miteinander verknüpft sind, sondern nach Art der Ketonimide oder Azomethine



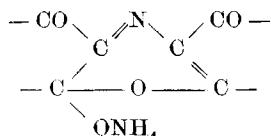
In letzterer Formel ist N tertiar, in der ersten hingegen sekundär gebunden; nach ihr wäre die Existenz von N-Alkylmurexiden vorauszusehen. Um diese Möglichkeit zu prüfen, hat Verf. einerseits durch Kondensation von CH₃.NH₂ mit Alloxantin das Dibarbiturylmethylamin,



dargestellt, ohne aber durch oxydative Verkettung zur Verbindung



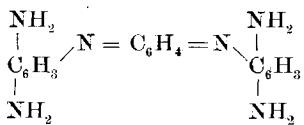
selbst zu gelangen, andererseits versuchte er, durch direkte Kondensation von Methylamin-carbonat mit Alloxan und Alloxantin dieses Methylmurexid zu erhalten, aber gleichfalls vergeblich, indem auffallenderweise (vielleicht unter Abspaltung von CH₃.OH aus dem CH₃.NH₂) gewöhnlich ein Oxazinformel für Murexid erörterten



vermag Verf. im Hinblick auf die Unbeständigkeit des Farbstoffs nicht beizustimmen. *Bucherer.*

Ernst Erdmann. Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins. (Berl. Berichte **37**, 2776—2780 und 2906—2913. 23./7. und 24./9. [30./6. und 14./7.] 1904. Halle a. S.)

Wie Verf. schon vor vielen Jahren gefunden hat, lassen sich die Oxydationsprodukte des p-Phenylen-diamins in technisch wertvoller Weise zum Färben von Pelzen benutzen. In vorliegender Arbeit werden diese Oxydationsprodukte näher untersucht. Es zeigte sich zunächst, daß bei der Einwirkung von verd. KMnO_4 -Lösung (1%ig) das Molekül des p-Phenyldiamins aufgespalten wird, wobei der Stickstoff bis zu 91% der Theorie in NH_3 übergeht. Daneben entsteht in geringer Menge Blausäure und Oxalsäure, während der überwiegende Teil des Kohlenstoffs zu CO_2 oxydiert wird. Demnach verläuft die Reaktion nach dem Schema $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 13\text{O} = 6\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Bei der Oxydation von p-Phenyldiamin mit H_2O_2 in der Kälte entsteht in guter Ausbeute ein kristallinischer Körper von der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2)_x$ und dem F. 242 bis 243°, der mit der Bandrowski-schen Base, dem Tetraamidodiphenylparaazophenyl, identisch zu sein scheint und nach der Gleichung $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Findet die Oxydation mittels H_2O_2 in der Hitze statt, so entwickeln sich reichlich NH_3 und ein zum Husten reizender flüchtiger Körper, der ein Zwischenprodukt, und zwar das Willstätter-sche Chinondiimid sein dürfte, das sich leicht zur Bandrowski-schen Base polymerisiert. Letzterer schreibt Verf. die Konstitution zu:

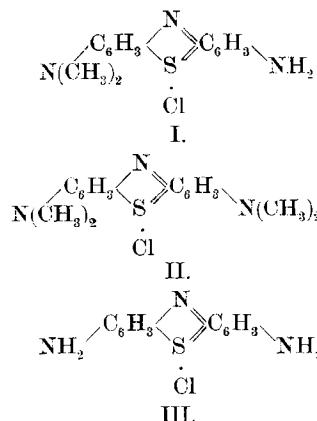


Beim Schütteln einer stark verd. p-Phenylen-diaminlösung mit molekularen Mengen PbO_2 entsteht eine sehr reaktionsfähige Flüssigkeit, die offenbar Chinondiimid enthält, da sie beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 in sehr glatter Ausbeute Chinon liefert (neben 86,3% NH_3), während neutrale Sulfitlösungen die bekannte p-Phenylendi-amin-sulfinsäure in reichlichen Mengen entstehen lassen. Verf. macht zum Schluß auf die außerordentliche Giftigkeit des Chinondiimids aufmerksam.

I. Formánek. Über die Zusammensetzung des Gentianins. (Farb- u. Textilind. 3, 409—411. 1./11. 1904. Prag.)

Bei der spektroskopischen Untersuchung des Gentianin genannten Farbstoffs, der durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Phenyldiamin und p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von H_2S entsteht, fand Verf., daß die amyalkoholische Lösung statt der erwarteten 2 Absorptionsstreifen deren 4 liefert, von denen der Hauptstreifen mit dem des

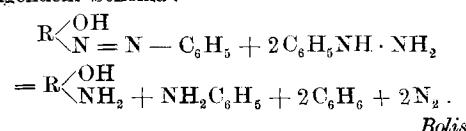
Methylenblaues übereinstimmt. Verf. schloß daraus, daß das Gentianin nicht einen einheitlichen Farbstoff von der bisher angenommenen Konstitution (I), sondern ein Gemisch von Methylenblau (II) und Lauthschem Violett (III) darstellt. Er hat alsdann auf synthetischem Wege den Körper I aufgebaut, und zwar einerseits durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilinthsulfonsäure und Anilin, andererseits durch gemeinsame Oxydation von p-Phenyldiaminthiosulfonsäure und Dimethylanilin, wobei tatsächlich identische Produkte entstehen, die aber, wie die spektroskopische Untersuchung lehrte, vom Gentianin deutlich verschieden sind. Zum Schluß macht Verf. mit Recht auf die große Bedeutung der spektroskopischen Prüfung als Mittel nicht nur zur Kontrolle des Betriebs, sondern auch zur Feststellung der Konstitution aufmerksam.



Bucherer

G. Oddo und E. E. Puxeddu. Reduktion der Oxyazo-
verbindungen zu Aminophenolen durch Phenyl-
hydrazin. (Rendiconti Soc. chimica Roma
1905, 114.)

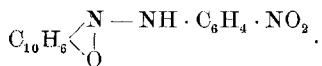
Verff. haben gefunden, daß, wenn man 1 Molekül einer Oxyazoverbindung mit 2 Mol. Phenylhydrazin erwärmt, bei 110° eine sehr lebhafte Reaktion stattfindet. Man erhält eine fast quantitative Reduktion der Oxyazoverbindung zu Aminophenol. Das gewonnene Aminophenol kann mit siedendem Benzins ausgeschüttelt werden. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



W. Schaposchnikoff und V. Sventoslawski. Über die Kupferverbindung des p-Nitranilinrots. (Farb- u. Textilind. 3, 422—426. 15./11. 1904. Kiew.)

Die Erzeugung des gekupferten p-Nitranilinrotes kann auf verschiedene Weise erfolgen. Als die geeignetste Methode erscheint den Verff. die K. Müller'sche, die in der nachträglichen Behandlung des auf der Faser erzeugten Farbstoffs mit CuSO_4 -Lösung besteht. Über die Natur der Cu-Verbindungen gehen die Ansichten auseinander. Verff. haben sich bemüht, durch analytische Untersuchungen einen Einblick in die

bei der Kupferung sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen. Sie haben die Cu-Verbindung auf verschiedene Weise außerhalb der Faser erzeugt und sind dabei zu Produkten gelangt, die annähernd die der Formel $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O)_2Cu$ entsprechende Menge Cu aufweisen und beim Behandeln mit HCl einen mit dem p-Nitranilindiazo- β -naphthol identischen Körper entstehen lassen, woraus hervorgeht, daß bei der Erzeugung des Katechous aus p-Nitranilinrot eine Oxydation des Azofarbstoffs nicht stattfindet, sondern lediglich eine Salzbildung entsprechend obiger Formel. Für den freien Azofarbstoff nehmen Verff. die Zincke'sche Formel als wahrscheinlich an:



Bucherer.

Gilbert T. Morgan und F. E. Richards. Azofarbstoffe aus aromat. Tetrahydro- α -naphthylamin. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 652—654 [1905].)

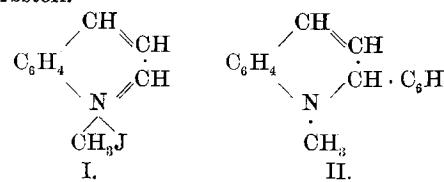
Verff. haben, im Anschluß an die Arbeiten von Bamberger und seinen Mitarbeitern sowie von Smith, das Verhalten des aromatischen Tetrahydro- α -naphthylamins (die 4 H befinden sich im nichtsubstituierten Kern) als Azofarbstoffkomponente untersucht. Aus den älteren Veröffentlichungen hatte sich ergeben, daß durch die Hydrierung des einen der beiden Kerne das sonst reaktionsfähige Naphtalin, bzw. seine Derivate benzolähnliche Eigenschaften wiedererlangen. Das tritt z. B. darin zutage, daß das aromatische Tetrahydro- β -naphthylamin, ähnlich wie die Amine der Benzolreihe, mit Diazoverbindungen statt der Amidoozo- ($R.N_2 \cdot R_1.NH_2$) nur Diazoamidofarbstoffe ($R.N_2 \cdot NH \cdot R_1$) liefert. Zum Unterschied davon bildet zwar das aromatische Tetrahydro- α -naphthylamin in normaler Weise Amidoazokörper. Auf der anderen Seite äußert sich aber der benzolartige Charakter des hydrierten Napthalins doch wieder in sehr auffallender Weise darin, daß die aus dem Hydronaphthylamin, seiner Sulfosäure und seinem Dimethylderivat gebildeten zahlreichen (Mono-, primären und sekundären Dis-, sowie Poly-) Azofarbstoffe in ihrem Farbenton alle mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen übereinstimmen und sich wesentlich von den nur um 4 H ärmeren Naphtalinfarbstoff unterscheiden. Aussicht auf technische Verwendung eröffnet sich den untersuchten Farbstoffen wohl kaum; auch wenn der Preis, durch Verbilligung der Reduktion, sich erheblich niedriger stellen sollte. *Bucherer.*

1. Martin Freund. Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppen gegen Kohlenwasserstoffreste ableiten. 2. Martin Freund und Heinrich Beck. Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid auf Kristallviolett. (Berl. Berichte 37, 4666—4672 und 4679 f. 29./12. [11. u. 12./11.] 1904. Frankfurt.)

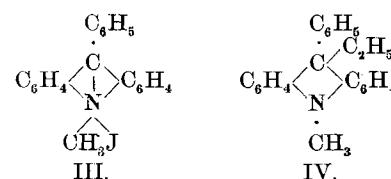
Zu 1. Verf. hat gefunden, daß bei der Einwirkung von Grignard'schen Lösungen auf Pseudobasen, wie sie aus Halogenalkylaten von pyridin- und akridinartigen Körpern, sowie vor allem aus den chinoiden Farbstoffsalzen + Alkali entstehen,

neue Körper erhalten werden, die an Stelle des Hydroxyls der Pseudobase einen Kohlenwasserstoffrest enthalten. So entsteht z. B. aus I und $C_6H_6 \cdot Mg \cdot Br$: II, aus III und $C_2H_5 \cdot Mg \cdot J$: IV, aus V und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Cl$: VI. Diese letztere Reaktion ist in der zweiten Abhandlung beschrieben.

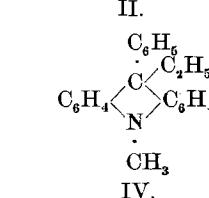
Zu 2. Verff. ließen auf reines, bei 115—120° getrocknetes Kristallviolett (V) einen großen Überschuß von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Cl$ einwirken, wobei lebhafte Reaktion stattfindet. Dem neuen Produkt schreiben sie die Konstitution VI zu. Durch Oxydation entsteht aus der neuen Verbindung kein Farbstoff.



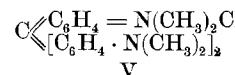
I.



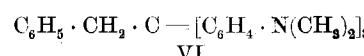
III.



IV.



V.

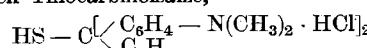


VI.

Bucherer.

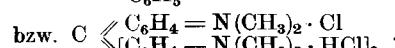
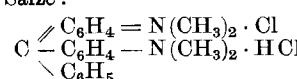
Rudolf Lambrecht und Hugo Weil. Über Malachitgrün und Kristallviolett. (Berl. Berichte 38, 270—282. 22./1. [6./1.] 1905. München.)

Verff. haben aus den Farbbasen des Malachitgrüns und Kristallviolets mittels H_2S (auch Na_2S und Na_2S_x) die entsprechenden Thiocarbonale, $\equiv C \cdot SH$, dargestellt, die beim Behandeln mit verd. Säuren unter bestimmten Bedingungen leicht H_2S abspalten und in die chinoiden Farbstoffe übergehen. Bei Gegenwart von viel überschüssiger verd. Mineralsäure bilden sich die farblosen 2- bzw. 3-säurigen Thiocarbonalsalze,

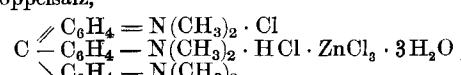


bzw. $HS — C — [C_6H_4 — N(CH_3)_2 \cdot HCl]_3$,

die in Form ihrer $SnCl_4$ -Doppelsalze isoliert wurden. Beim Kochen mit überschüssigen konz. Mineralsäuren erhält man aus ihnen die 2- bzw. 3-säurigen chinoiden Salze:

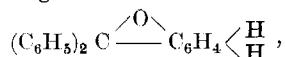


Dieselben sind orange gefärbt. Das 2-säurige chinoide Salz des Kristallviolets, isoliert als $ZnCl_2$ -Doppelsalz,



besitzt eine gräsgrüne Färbung. Verff. gelangen auf Grund ihrer Untersuchungen zu der

Annahme, daß die Carbinole und Thiocarbinole eine äthylenoxydartige Konstitution,



besitzen.

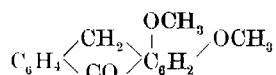
Bucherer.

C. Graebe. Über Alizarindimethyläther. (Berl. Berichte 38, 152 ff. 22./I. 1905. [20./I2. 1904.] Genf.)

Weder Alizarin, noch die Trioxanthrachinone mit o-Stellung zweier Hydroxyle ließen sich direkt in die entsprechenden o-Dimethyläther überführen. Es ist nun Verf. gelungen, durch Reduktion des Alizarins zu Desoxyalizarin, Methylieren des letzteren mittels Dimethylsulfat und Reoxydation mit $Na_2CrO_4 + Eisessig$ den Dimethyläther vom F. 215° darzustellen. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von den Höchster Farbwerken nach dem Schema



erhaltenen Produkt. Dem Desoxyalizarindimethyläther vom F. 150° schreibt Verf. die Konstitution



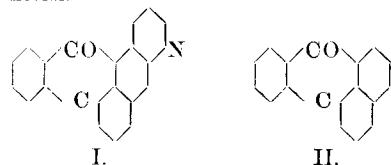
zu. Auf dem gleichen indirekten Wege wie beim Alizarin stellte Verf. aus Flavopurpurin den Trimethyläther dar.

Bucherer.

Oskar Bally. Über eine neue Synthese in der Anthracenreihe und über neue Küpenfarbstoffe.

(Berl. Berichte 38, 194—196. 22./I. 1905. [24./I2. 1904.] Ludwigshafen a. Rh.)

Bei der Einwirkung von Glycerin auf β -Amidoanthrachinon wurde nicht das von Graebe beschriebene Anthrachinonchinolin vom F. 185° , sondern ein in gelben Nadeln kristallisierender Körper vom F. 251° erhalten, der entstanden ist durch Kondensation von 1 Mol. Amidoanthrachinon mit 2 Mol. Glycerin. Verf. schreibt dem Körper die Konstitution I zu und bezeichnet ihn als Benzanthronchinolin. Er läßt sich aus dem Graebe'schen Körper vom F. 185° durch Kondensation mit einem 2. Mol. Glycerin darstellen. Auch Anthranol und Anthrachinon lassen sich mit Glycerin + konz. H_2SO_4 zu Benzanthron (II) kondensieren. Beim Verschmelzen der Benzanthrone mit Ätzalkalien entstehen Küpenfarbstoffe von hervorragender Echtheit; der aus Benzanthronchinolin (I) erhältliche kommt als Cyananthren in den Handel. Auffallend ist die Tatsache, daß auch die N-freien Benzanthrone bei der Verschmelzung blauviolette Küpenfarbstoffe liefern.



Bucherer.

J. Formánek. Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum der Thiazine und Thiazone. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 33 bis 38 und 61—67. 15./I. und 1./2. 1905. Prag.)

In Fortsetzung seiner spektroskopischen Untersuchungen (vergleiche Seite 154) hat Verfasser den Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum bei den Thiazinfarbstoffen studiert. Schon bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien konnte Verf. aus der Benutzung des Spektroskops Nutzen ziehen durch Erkennung der Reinheit der erhaltenen Produkte. Bei der systematischen Prüfung der Absorptionsstreifen der verschiedenen symmetrischen und asymmetrischen Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylderivate der Mono- und Diamido-, Amidoxy- und Dioxyphenazethioniumsalze ergaben sich gewisse Regelmäßigkeiten insofern, als sich die Lage des Absorptionsstreifens, ebenso wie bekanntlich der Farbenton der Lösungen, durch die jeweilige Konstitution als bedingt erwies. Aus einer vom Verf. aufgestellten Tabelle ergibt sich, daß die Verschiebung der Absorptionsstreifen zum ultraroten Teile des Spektrums beim Eintritt von Alkylen nicht nur von der Zahl, sondern auch von der Art und dem Ort abhängig ist. Die Äthylgruppe verschiebt stärker wie die Methylgruppe, und in den asymmetrischen Dialkylderivaten ist die Verschiebung größer, als in den symmetrischen, Umstände, die bei Konstitutionsnachweisen von Bedeutung werden können. Die näheren Darlegungen des Verf. sowohl über die analogen Verhältnisse bei Triphenylmethanfarbstoffen, als auch über Fluoreszenzerscheinungen müssen im Original nachgelesen werden.

Bucherer.

Raymond Vidal. Über die Existenz merkaptartiger Gruppen und ihre Rolle in den direkt färbenden Schwefelfarbstoffen. (Moniteur Scient. 62, 25—27, Januar 1905.)

Gegenüber der mehrfach geäußerten Ansicht, daß die Gruppe SH für die direkt färbenden Schwefelfarbstoffe von wesentlicher Bedeutung sei, insofern, als sie die Wasserlöslichkeit derselben in Schwefelalkali bedinge, vertritt Verf. die Anschauung, daß die SH-Gruppe, die in der Schwefelschmelze durch die Einwirkung der Schwefelalkali erzeugt wird, für die Löslichkeit nur von untergeordneter Bedeutung sei, ausgenommen den Fall, daß das Ausgangsmaterial, wie z. B. p-Phenyldiamin, überhaupt keine OH-Gruppe enthält. Verschmilzt man aber z. B. p-Aminophenol ohne Schwefelalkali mit nur so viel S, als zur Erzeugung des Thiazinringes notwendig ist, so löst sich das Reaktionsprodukt in verd. Schwefelalkali schon in der Kälte und färbt auch Baumwolle blau bis schwarzblau. Nach Ansicht des Verf. haben die SH-Gruppen, die in einigen Schwefelfarbstoffen unzweifelhaft vorhanden sind, lediglich die Wirkung, den Ton nach grün zu treiben, so daß durch solche Mittel, die die SH-Gruppen zum Verschwinden bringen, die blaue oder blauschwarze Färbung wieder hergestellt wird. Die Möglichkeit, SH-Gruppen einzuführen und so den Farbenton zu beeinflussen, ist abhängig von der Zahl der in den zunächst entstehenden Thiazinen vorhandenen substituierbaren H, wie Verf. an drei charakteristischen Beispielen zeigt. Zum Schluß weist Verf. auf die große Regelmäßigkeit hin, mit der sich die Farbstoffbildung mittels der Kernkondensation vollzieht.

Bucherer.

Cyril Bergtheil. Die Vergärung der Indigopflanze.

(Moniteur Scient. 62, 54—65. Januar 1905.)

Die Untersuchungen des Verf. sind im Hinblick auf die große Bedeutung, die auch heute noch der Pflanzenindigo besitzt, von hervorragendem technischen Interesse. Zunächst sucht er einen Beitrag zu liefern zu der vielfach erörterten Frage, ob die Gärungserscheinungen in der Hauptsache auf die Tätigkeit von Mikroorganismen oder auf die Wirkungen eines hydrolytischen und oxydierenden Enzyms zurückzuführen sind. Aus den mehrfach variierten Versuchen des Verf. geht nun hervor, daß allerdings bei der gewöhnlichen Vergärung Mikroorganismen tätig sind, und daß auch die in der Luft enthaltenen die Indigogärung herbeiführen können; sie sind aber weder erforderlich, noch spielen sie die Hauptrolle, da das diastatische Enzym allein eine vollkommen normale Gärung zu bewirken vermag. Das Glukosid, das durch Spaltung und Oxydation neben dem Zucker das Indigotin liefert, in reinem Zustand zu isolieren, gelang dem Verf. nicht; er schließt aber aus seinen Versuchen, daß es sehr beständig ist. Von besonderer Wichtigkeit sind die Untersuchungen des Verf. über die Ausbeuten an Indigotin einerseits bei der Vergärung, andererseits bei der rein chemischen Gewinnung desselben nach Rawson mittels Ammoniumpersulfat. Nach 3 Versuchsreihen verhalten sich die Ausbeuten wie 10,12 : 8,435 bzw. 6,935 : 4,335 bzw. 9,6 : 6,935. Jedoch ist für die guten Ausbeuten durch Vergärung die Feststellung sehr wesentlich, daß eine ganz erhebliche Verminderung der Ausbeute stattfindet, falls man den Prozeß nicht sofort nach beendiger Spaltung des Glukosids unterbricht. Die Ausbeuten gingen bei 20- bzw. 36stündigem Stehen der vergorenen Proben von 6,935 auf 2,92 bzw. von 9,6 auf 5,47 herab. Im übrigen entsprach die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Zeit und der Menge des spaltenden Enzyms den Erwartungen. Das Optimum der Temperatur für die Vergärung fand Verf. bei ca. 50°, während das Enzym schon bei ca. 70° der Vernichtung anheimfällt. Bei den Versuchen über den Einfluß, den die Gegenwart von Säuren (HCl oder Essigsäure), Alkalien (NaOH und Na₂CO₃) und Salzen (Na-Acetat) auf den Verlauf des Gärungsprozesses ausübt, ergab sich, daß 0,01%iges NaOH bereits die Reaktion stark verzögert, während HCl erst bei der Konzentration 0,1% sich in gleichem Maße bemerkbar macht. Jedoch ist nach Ansicht des Verf. wohl zu unterscheiden der Einfluß auf das Enzym (dieses ist z. B. gegen Säuren erheblich empfindlicher wie gegen Alkali) und auf den wässrigen Pflanzenauszug, der besonders durch Alkali stärker verändert wird.

Den Schluß bilden Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Antiseptika (Formaldehyd, Chloralhydrat, Phenol, Blausäure, Borsäure) und spaltender Enzyme (Emulsin und Myrosin). Besmerkenswert ist die Tatsache, daß beide Enzyme das Glukosid der Indigopflanze nicht zu spalten vermögen. Umgekehrt bleibt aber auch das Enzym der Indigopflanze ohne Einwirkung auf das Amygdalin und Sinnigrin.

Bucherer.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkaryl-

sulfamide. (Nr. 164 130. Kl. 12g. Vom 27./8. 1904 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkaryl-sulfamide, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels erwärmt. —

Das Verfahren liefert glatt und mit guter Ausbeute o-Nitroderivate in derselben Weise, wie bei den Arylsulfamiden mit freier p-Stellung p-Nitro-derivate entstehen. Als Lösungsmittel können Alkohol, Benzol, Aceton u. dgl. dienen. Wie das Verfahren des Patentes 157 859¹) unterscheidet sich das vorliegende von der Nitrierung mittels rauchender Salpetersäure in der Kälte unter Zusatz von Eisessig durch die fast theoretische Ausbeute und den Eintritt nur einer Nitrogruppe, der stets in o-Stellung zur Sulfamido-gruppe erfolgt. Die Produkte können mittels konz. Schwefelsäure in der Kälte in die entsprechenden o-Nitroamine, durch Reduktion in Aminoderivate übergeführt werden, die ihrerseits durch Abspaltung des Arylsulforestes o-Diamine liefern. Alle diese Produkte sollen Ansgasmaterialien für die Farbstofffabrikation bilden. Näher beschrieben sind die Derivate der Sulfamide aus p-Toluolsulfochlorid mit p-Phenetidin, p-Toluidin, p-Chloranilin, 2-Naphtylamin, Äthyl-p-toluidin, sowie aus Benzolsulfochlorid mit p-Toluidin, p-Phenetidin, 2-Naphtylamin.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffs. (Nr. 160 788. Kl. 22a. Vom 17./7. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazo-verbindung des 3, 4-Chloranilins mit β-Naphthol-3, 6-disulfosäure kombiniert. —

Die Farblacke sind durch Schwerlöslichkeit in Wasser, schöne Nuance und außergewöhnliche Lichtbeständigkeit ausgezeichnet, was nicht vorauszusehen war, da Farbstoffe aus diaz. Dichloranilin und β-Naphtholsulfosäuren überhaupt noch nicht bekannt waren, und die aus dem isomeren 2, 4- und 2, 5-Dichloranilin mit R-Salz erhaltenen Farbstoffe wegen ihrer Lichtunechtheit praktisch unbrauchbar sind.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffs. (Nr. 163 644. Kl. 22a. Vom 31./3. 1904 ab. Farbwirke vorm. Meister Lueius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffs, darin bestehend, daß man diazotierte 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure mit 2,3-Oxy-naphthoësäure umsetzt. —

Ähnliche Farbstoffe aus Anilin, m-Xyridin und p-Nitranilin-o-sulfosäure und 2,3-Oxynaphthoësäure,

¹⁾ s. diese Z. 18, 548 (1905).

sowie aus 2-Amido-1-naphthylmethansulfosäure und β -Naphtol sind bekannt (Patente 145 913 und 145 914 bzw. 134 345). Ihre Lacke sind aber licht-unecht und außerdem mit Ausnahme dessen aus m-Xyridin weit gelber.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen

aus 2, 4-Dichlor-1-naphthylaminsulfosäure. (Nr. 163 053. Kl. 22a. Vom 21./7. 1903 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 153 298 vom 6./6. 1903; s. diese Z. 17, 1731 [1904].)

Patentanspruch: Abänderung in dem Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs für Wolle aus 2, 4-Dichlor-1-naphthylaminsulfosäure, darin bestehend, daß man an Stelle von β -Naphtol hier heteronucleare Dioxynaphthaline anwendet. —

Der Farbstoff mit 2, 7-Dioxynaphthalin färbt Wolle rotbraun und beim Nachchromieren violett-schwarz, der mit 1, 5-Dioxynaphthalin färbt Wolle bräunlichviolett und beim Nachchromieren grünlichschwarz.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen

für Wolle. (Nr. 163 054. Kl. 22a. Vom 26./4. 1904 ab. Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rudolph Geigy in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß Orthoamidophenolsulfosäure sowie ihre homologen und substituierten Derivate mit Äthyl- α -Naphthylamin kombiniert werden. —

Die Farbstoffe liefern bei der Nachbehandlung mit Kupfersalzen wertvolle violette bis rein blaue Nuancen, die bisher nur mit den ganz anders konstituierten Kombinationen von o-Oxydiazokörpern mit Periamidonaphtholsulfosäuren oder der aus Perianaphtylendiaminsulfosäure-1, 8, 4, erhältlichen Azimidsulfosäure erhalten werden könnten. Näher beschrieben sind die Kombinationen mit diazierten 2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure, 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure, 4-Nitro-2-amidophenol-6-sulfosäure, 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure, 4-Chlor-2-amidophenol-6-sulfosäure, 4-Acetamido-2-amidophenol-6-sulfosäure, 2-Amido-1-phenol-4, 6-disulfosäure.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung orangefarbener Disazo-farbstoffe für Wolle. (Nr. 163 141. Kl. 22a.

Vom 1./11. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 160 674 vom 10./5. 1904; s. diese Z. 18, 1745 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 160 674, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure anstatt mit 2 Mol. Methylketol (α -Methylindol) hier in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. Methylketol (α -Methylindol) und 1 Mol. β -Naphtol kuppelt. —

Die erhaltenen orange färbenden Wollfarbstoffe sind ebenso wie die des Hauptpatentes dadurch ausgezeichnet, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Baumwolle und Wolle walkecht sind.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.

(Nr. 163 321. Kl. 22a. Vom 1./2. 1903 ab. Leo pold Cassella & Co., G. m. b. H., in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche beim Entwickeln mit β -Naphtol auf der Faser blaue Färbungen von besonderer Echtheit und Reinheit liefern, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der β -Naphthylaminidisulfosäure 2, 4, 8 des Patents 65 997 mit α -Naphthylamin kombiniert, diaziert mit α -Naphthylaminsulfosäure Cleve kombiniert, wieder diaziert und mit Amidokresoläther oder p-Xyridin vereinigt. —

Die nicht entwickelten Färbungen sind rötlich und matt und besitzen wenig Wert. Dagegen erhält man bei der Diazotierung auf der Faser und Entwicklung mit β -Naphtol ein reines bzw. rötliches Indigoblau.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthra-chinon. (Nr. 163 517. Kl. 12g. Vom 19./3.

1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon, darin bestehend, daß man auf das nach dem Verfahren des Patentes 161 954 der Kl. 12g¹) erhaltliche Zwischenprodukt (1,4-Diazoxyanthraquinon) Alkohol einwirken läßt. —

Die Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff tritt schon beim Erwärmen mit wasserfreiem oder wässrigem Alkohol auf 60° ein, während die Ersetzung durch Hydroxyl, die bei den Diazoanthraquinonen leicht ausführbar ist, bei dem 1,4-Diazoxyanthraquinon nur schwierig verläuft.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxy-anthraquinonyläther. (Nr. 164 129. Kl. 12g.

Vom 13./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxyanthraquinonyläther, darin bestehend, daß man die gemäß Patent 158 531²) darstellbaren Aryläther der Oxyanthraquinone mit Sulfurierungsmitteln behandelt. —

Die Sulfonierung verläuft glatt, während die Alkyläther verseift werden. Im allgemeinen wird zuerst der Arylrest und dann der Anthraquinonrest substituiert. Die erhaltenen Sulfosäuren sind z. T. selbst Farbstoffe, z. T. Ausgangsmaterialien für solche. Näher beschrieben ist die Sulfonierung von Erythrooxyanthraquinonphenyläther, Anthraquinodiphenyläther (zwei verschiedene Derivate), Chrysazindiphenyläther, 1-Amino-5-oxyanthraquinonphenyläther (die Sulfosäure färbt Wolle orange) Anthraquinodiphenyläther, 1-Phenylamino-5-phenoxyanthraquinon (die Sulfosäure färbt die Wolle rot).

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazinderivaten der Anthraquinonreihe. (Nr. 163 447. Kl. 22b.

Vom 18./8. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Hydrazinsulfosäuren der Anthraquinonreihe, darin

¹⁾ s. diese Z. 18, 1746 (1905).

²⁾ s. diese Z. 18, 1076 (1905).

bestehend, daß man die aus Amidoanthrachinonen und Amidoanthrachinonderivaten erhältlichen Diazo- bzw. Tetrazosulfonsäuren mit Reduktionsmitteln behandelt. —

2. Überführung der nach Anspruch 1 erhältlichen Hydrazinsulfosäuren in Hydrazine, darin bestehend, daß man erstere mit Sulfogruppen abspaltenden Mitteln behandelt.

Die Reduktion der Diazosulfosäuren, welche die Sulfogruppe am Stickstoff enthalten, verläuft glatt, während sonst bei den Diazoanthrachinonen die Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure, die aus der Benzol- und Naphthalinreihe bekannt ist, zur Zersetzung führt. Die Diazosulfosäuren werden durch Einwirkung von Alkalisulfiten oder -bisulfiten auf die Diazoverbindungen erhalten, die ihrerseits durch vorsichtiges Verdünnen der in konz. Schwefelsäure erhaltenen Diazolösung mit Wasser als Sulfate kristallisiert abgeschieden werden können. Die Reduktion kann mit Zinnchlorür, Zinkstaub, Hydrosulfit usw. erfolgen, auch mit schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen, in welchem Falle bisweilen noch eine zweite Sulfogruppe unter Bildung von Hydrazin-a-b-disulfosäuren



eintritt. Die so erhältlichen Hydrazinsulfosäuren sind kräftige Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade gelbrot bis blau färben. Auch dienen sie als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer Verbindungen und Farbstoffe. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren erhält man die Hydrazine selbst. Durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen bilden sich unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe gut kristallisierte, stark gefärbte Hydrazone. Näher beschrieben sind die Derivate des 1, 5-Diamidoanthrachinons, 1, 4-Amidoxyanthrachinons, p-Diamidoanthrarufins, der Di-amidoanthrarufindisulfosäure. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten

Indigofarbstoffen. (Nr. 163 280. Kl. 22e. Vom 17./8. 1902 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigoweiß oder dessen Homologe bzw. Analoge in Gegenwart einer Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mindestens 25% Säure enthalten, bei Temperaturen nicht über 20° mit Chlor behandelt. —

Die Substitution mit Chlor gelingt nach vorliegendem Verfahren, während sie bei Anwesenheit neutraler Lösungsmittel im Gegensatz zur Bromierung nicht möglich ist. Ein Mol. Chlor wird stets zur Oxydation des intermediär gebildeten Chlorindigoweiß verbraucht. Man braucht also mindestens 2 Mol. Chlor, doch ist ein Überschuß zweckmäßig. Bei Einführung mehrerer Chloratome muß der Überschuß noch gesteigert werden. Das intermediär gebildete Chlorindigoweiß ist zwar nachweisbar, kann aber nicht isoliert werden. Die Möglichkeit der Chlorierung auf diesem Wege ließ sich nicht aus der Möglichkeit der analogen Bromierung (Patent 145 910) schließen, da sich Brom und Chlor insbesondere auch gegenüber Indoxylverbindungen häufig sehr verschieden verhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen. (Nr. 163 040 Kl. 12p. Vom 6./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen, darin bestehend, daß man entweder die durch Einwirkung der Nitrobenzoylhalogenide auf Sulfosäuren der sogenannten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte reduziert oder die durch Kondensation der Nitrobenzoylhalogenide mit den unsulfierten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte in beliebiger Reihenfolge sulfiert und reduziert. —

Die Diazoverbindungen der neuen Körper lassen sich zu wertvollen Farbstoffen kombinieren. Insbesondere erhält man durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser sehr wertvolle, klare und waschechte Nuancen, bei der Kuppelung mit β -Naphtol z. B. echte klare orange Töne, während die analoge Kombination der ursprünglichen Thiazolderivate rote Töne ergibt. Von den analogen Aminobenzamidonaphtholsulfosäuren (engl. Patent 13 778/1902) unterscheiden sich die Aminobenzamidothiazolsulfosäuren dadurch, daß die erhaltenen Färbungen echter sind, was um so weniger vorauszusehen war, als man nicht wissen konnte, ob nach Eintritt der Gruppe $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$, die Produkte überhaupt noch Affinität zur Baumwollfaser besitzen würden. *Karsten.*

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Ed. Justin-Mueller. Über Färbevorgänge. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 14—16. 1./I. 1905. Rouen.)

Die Ausführungen des Verf. beziehen sich auf die Erscheinungen, die auftreten, wenn man 3%ige Färbungen von Echtrot E (α -Naphtylaminidazo-R-Salz) auf Wolle a) mit Wasser, b) mit 2%iger Glaubersalzlösung und c) mit 2%iger Ammoniaklösung kocht. Bei a) war nach dreimaligem Kochen die Färbung nur noch ca. 0,2%ig, bei b) ca. 0,1%ig, bei c) schon nach zweimaligem Kochen nahezu vollkommen abgezogen. Nach Ansicht des Verf. wird die Wolle beim Färben im sauren Bade (mittels H_2SO_4) durch die aufgenommene Säure in den gelartigen Zustand übergeführt, in welchem sie ein höheres Absorptionsvermögen für gewisse Farbstoffe besitzt. Die absorbierte Säure wird von der Wollfaser im allgemeinen hartnäckig zurückgehalten; wird sie aber mit Lösungen gekocht, die die Säure zu binden vermögen (Alkalien und gewisse Salze wie Na_2SO_4), so geht auch der gelartige Zustand zurück. Die von Knecht ausgeführten Versuche (s. diese Z. 17, 1834, Ref.) sieht Verf. deshalb nicht als beweisend für die chemische Färbetheorie an, weil u. a. auf die Absorptions- und Adhäsionsvorgänge nicht genügende Rücksicht genommen sei. Obwohl die Kolloidtheorie aus praktischen Gründen nach Ansicht des Verf. den Vorzug zu verdienen scheint, so hält er eine endgültige Entscheidung zurzeit noch nicht für möglich. *Bucherer.*

Edmund Knecht. Über Färbevorgänge. Erwiderung an Herrn Justin-Mueller, s. vorsteh. Ref. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 138—140. 15./3. 1905. Manchester.)

Verf. tritt den Ausführungen Justin-Muellers entgegen, inssofern dieser annimmt, daß bei den hochprozentigen Ausfärbungen, die der Verf. erzielte (s. diese Z. 17, 1834, Ref.), der Farbstoff nur mechanisch auf der Faser haftet, ohne wirklich mit ihr verbunden zu sein. Verf. weist hin auf die Untersuchungen von Arthur Hallitt, der die zur Erörterung stehenden Vorgänge beim Färben im sauren Bade schon vor mehreren Jahren genauer experimentell untersucht, und der in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht eine befriedigende Lösung der verwickelten Frage gefunden zu haben glaubt. Die Rolle des Glaubersalzes erklärt Hallitt in folgender Weise: 1. Da durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Farbstoffsaltz Na_2SO_4 erzeugt werde, so müsse durch Zusatz größerer Mengen dieses letzteren Salzes das Aufziehen verzögert werden, 2. bringe das Na_2SO_4 die Farbsäure als Na-Salz wieder in Lösung. 3. Die Schwefelsäure übe eine vorbereitende Wirkung aus, indem die freien Farbsäuren an sich nur wenig Verwandtschaft zur Wollfaser besitzen.

Daß die Textilfasern kolloidaler Natur sind, bezweifelt Verf. nicht; doch hält er den von Justin-Mueller gebrauchten Ausdruck „Gelzustand“ für unzweckmäßig, und die an ihn anknüpfenden Folgerungen auch hinsichtlich der Walktheorie für unzutreffend. *Bucherer.*

Diastafor, ein neues Schlicht- und Entschlichtemittel. (Österreichs Wollen- u. Leinenindustrie 25, 295.)

Das Präparat bezweckt die rasche und quantitative Entfernung von überschüssiger Stärke aus dem Gewebe und eignet sich auch womöglich zur Schlichtbereitung. Seiner Herstellung nach ist Diastafor ein wasserlöslicher, hochkonzentrierter Diastaseinfus, dessen wirksame Enzyme die Fähigkeit besitzen, das 5—6fache Stärkequantum des Eigengewichtes löslich zu machen und zu verzuckern. Praktische Versuche haben die außerordentliche Brauchbarkeit des Präparates, welches sich beim Aufbewahren an kühlen Orten auch durch große Haltbarkeit auszeichnet, ergeben. *Massot.*

W. Schaposchnikoff und W. Minajeff. Über das erhöhte Anfärbeln der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursache. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 81—84. 15./2. 1905. Kiew.)

Verf. haben ihre vergleichenden Untersuchungen über die Einwirkung des Mercerisierens auf die Aufnahmefähigkeit der Baumwollfasern für Beizen und Farbstoffe (s. diese Z. 18, 585 [1905]) fortgesetzt, zunächst an einer Al-Beize (aus 41 kg Alaun, 116 kg Wasser, 8,2 kg calcinierter Soda und 5,7 kg Glaubersalz). Die Versuche ergaben schwankende Zahlen, indem bei geringfügigen Änderungen in der Art des Beizens bald das mercerisierte, bald das nicht mercerisierte Gewebe den höheren Gehalt an Al aufwies. Bei einer verdünnten Cr-Beize, nach dem Typus der obigen Al-Beize, waren die adsorbierten Mengen fast die gleichen, und bei zwei aus der Praxis stammenden, mit Eisenchromo gefärbten Mustern hatte das mercerisierte

Gewebe sogar etwa $\frac{1}{3}$ weniger Fe aufgenommen. Die Versuche mit Partranilinrot ließen eine vollere Färbung des mercerisierten Gewebes erkennen, auch war im Zusammenhang damit die β -Naphtolmenge etwas größer. Sehr deutlich tritt der günstige Einfluß des Mercerisierens bei den Schwefelfäbstoffen hervor, während wiederum Anilinsalzlösungen sich umgekehrt verhielten. Bemerkenswert war aber, daß trotz der geringeren Mengen Anilin das durch nachträgliche Oxydation erzeugte Anilinschwarz dunkler und satter war, eine Erscheinung, die in ähnlicher Weise auch bei den früheren Färbeversuchen beobachtet werden konnte. Das nachträgliche Mercerisieren gefärbter Gewebe hat nicht den gleichen günstigen Einfluß. *Bucherer.*

A. Müller. Hyraldit A als Abziehmittel für farbige Waren. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 16 f. 1./1. 1905.)

Verf. macht darauf aufmerksam, daß das Hyraldit A, das Produkt der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrosulfit, das als Ätzmittel in letzter Zeit große Bedeutung erlangt hat, auch zum Abziehen von Farbstoffen dienen kann, sowohl beim Umfärbeln, als auch beim Neufärben, wenn es sich darum handelt, fehlerhaft gefärbte Ware zu verbessern. Das Produkt hat vor den bisherigen Mitteln, vor allem vor der Salpetersäure, den Vorteil, daß es die Faser, besonders die vegetabilische, nicht so stark angreift. Das Verfahren gestaltet sich in der Weise, daß man die zu entfärbende Ware mit 5—10% ihres Gewichtes Hyraldit A, gelöst in warmem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser, kocht. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird nochmals mit Essigsäure angesäuert, noch 10 Minuten gekocht und dann gut gespült. Metallene Gefäße und Leitungen sind bei diesen Operationen auszuschließen. *Bucherer.*

L. Sander. Paranitranilinrot auf Baumwollgarn.

(Z. Farb.- u. Textilind. 4, 13 f. 1./1. 1905.) Verf. gibt eine Vorschrift für die Erzeugung von Paranitranilinrot, die sich bei mehrjährigem Gebrauch in der Praxis gut bewährt haben soll, und die hier in Kürze wiedergegeben sei:

1. Auskochen des Garns mit Soda oder Natronlauge ($1\frac{1}{2}$ l Natronlauge von 36° Bé. auf 100 Pfund Garn) 4 Stunden, am besten bei $1-1\frac{1}{2}$ Atmosphären. 2. Spülen mit kaltem Wasser. 3. Naphtolieren („beizen“) eventuell nach vorheriger Trocknung. (Man arbeitet mit 12 l Naphtollösung (I) und fügt für je 2 Pfund Garn jedesmal $\frac{3}{4}$ l frische Stammlösung hinzu.) 4. Abwinden und Trocknen in einem nicht zu hellen Raum bei $50-60^{\circ}$. 5. Auskühlen und Entwickeln des Rots in einer Lösung aus $7\frac{1}{2}$ l Azophorrotlösung (II), $11\frac{3}{4}$ l kalten Wassers, $1\frac{3}{4}$ l Dextrinlösung. (Auch hier wird für je 2 Pfund Garn $\frac{3}{4}$ l von der Azophorrotstammlösung zugegeben.) 6. Abwinden, 1 Stunde liegen lassen, spülen, mit $2\frac{1}{2}$ kg Schmierseife und 200 g calcinierte Soda für je 100 Pfund Garn $\frac{1}{2}$ Stunde seifen, spülen. Zur Erhöhung des Blaustichs empfiehlt Verf. einen Aufsatz von Rhodamin B.

Zusammensetzung der Naphtolösung (I) für 100 Pfund Garn: a) 1110 g β -Naphtol, 12 l kochendes Wasser, 2,225 kg Natronlauge von 22° Bé, b) 31,25 l warmes Wasser,

3,33 kg Türkischrotöl von 60%, Natronlauge bis zur klaren Lösung, dann vereinigen von a mit b.

A z o p h o r r o t l ö s u n g (II): 22 l kaltes Wasser, 3,715 kg Azophorrot PN, 9 l Wasser zum Auswaschen nach dem Filtrieren, 1,96 kg Natronlauge von 22° Bé. + 5 l kaltes Wasser, $5\frac{3}{4}$ l Dextrinlösung (= 1 kg Dextrin in 3 l Wasser).

Bucherer.

Othmar Rauch. Prune pur. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 89 f. 15./2. 1905. Mülhausen i. Els.) Ein an sich sehr wertvoller Beizenfarbstoff, das Prune pur, der Methylester des Gallocyanins (aus Nitrosodimethylanilin + Gallussäuremethylester), zeigt beim Zeugdruck den Übelstand, daß die Farbbebras durch säurebindende Mittel, wie Carbonate und Acetate, leicht ausgefällt wird. Dies ist auch z. B. der Fall, wenn die Druckfarbe Chromacetat enthält. Beim Wolldruck entgeht man diesem Mißstand durch Anwendung von Chromalaun, der aber beim Zeugdruck auf Baumwolle nicht anwendbar ist mit Rücksicht auf die beim Dämpfen frei werdende Schwefelsäure. Fügt man aber der Druckfarbe statt der sonst üblichen Essigsäure etwas Ameisen-säure zu, so findet eine Abscheidung der Farbbase nicht mehr statt, und es werden sehr gute Drucke erhalten. Verf. gibt folgende Vorschrift für die Herstellung der Druckfarbe: 30 g Prune pur, 250 g 60° heißes Kondenswasser, 70 g Ameisensäure von 60%, 560 g Stärke-Tragantverdickung, 90 g Chromacetat von 16° Bé., Drucken auf geöltem Stoff, 1 Stunde Dämpfen, Waschen, Seifen.

Bucherer.

Verfahren zur Herstellung eines echten ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffs auf der Faser. (Nr. 162 627. Kl. 8m. Dieselben. Vom 11./8. 1904 ab.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines echten, unlöslichen leicht ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffs auf der Faser, gekennzeichnet durch die Verwendung von m-Amidobenzolazo-m-toluidin und β -Naphtol, welche in bekannter Weise gekuppelt werden. —

Während der verwandte Farbstoff aus diaziertem p-Nitrobenzolazo-o-toluidin und β -Naphtol (Patent 155 396) sich wegen der schwierigen Diazotierung nicht leicht herstellen läßt, verläuft bei dem vorliegenden Farbstoff die Diazotierung sehr glatt. Die Nuance ist der des α -Naphylaminbordeaux sehr ähnlich, besitzt aber ihr gegenüber den Vorteil, sich mittels Hydrosulfitformaldehydverbindung weiß ätzen zu lassen.

Karsten.

Verfahren zum Färben von tierischer Faser mit Schwefelfarbstoffen. (Nr. 161 190. Kl. 8m.)

Vom 14./11. 1901 ab. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von tierischen Faserstoffen, für sich allein oder in Mischung mit vegetabilischer Faser, mit direktfärbenden Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man den Schwefelalkali enthaltenden Färbebädern Glykose oder Tannin zusetzt. —

Das Tannin oder die Glykose hindern die zerstörende Wirkung des Schwefelnatriums auf die tierische Faser. Außerdem werden bei Gegenwart der genannten Zusätze tierische und pflanzliche Fasern gleichmäßig angefärbt, wozu die bisher hauptsächlich angewendeten Diaminfarben nicht

für alle Zwecke genügen. In der Regel ist ein Zusatz von 5—10 g Glykose oder Tannin auf 1 l Flotte ausreichend.

Karsten.

Verfahren zur Erhöhung der Echtheit der gemäß

Patent 130 309 auf Wolle erzeugten Oxydations-schwarzfärbungen. (Nr 161 263. Kl. 8m. Vom 14./11. 1902. ab Dr. Georg Beethmann in Leipzig. Zusatz zum Patente 130 309 vom 18./11. 1900).

Patentanspruch: Bei dem Verfahren des Patents 130 309 betr. die Abstumpfung der von der Wolle chemisch gebundenen Säure durch Behandlung der anilinschwarz gefärbten Wolle mit einer Lösung von etwa 5% Alkalicarbonat. —

Das Alkalicarbonat neutralisiert die vom Färbe-prozeß herrührende Säure, die unter dem Einfluß von Licht und Feuchtigkeit in Wirkung tritt und die Farbe vergrünnt. Das im Hauptpatent erwähnte Seifen der gefärbten Wolle reicht zur Neutralisierung der chemisch gebundenen Säure nicht aus, ebenso wenig die Spülung, wie sie bei pflanzlichen Fasern genügend ist.

Karsten.

Indigodruckverfahren. (Nr. 163 276. Kl. 8n. Vom 10./12. 1902 ab. Julius Ribbert in Haus Hünengpforte b. Hohenlimburg.)

Patentansprüche: 1. Indigodruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. Glukose, imprägnierte, dann getrocknete Ware mit einem gewöhnlichen Reservepapp, wie er bei dem Blaudruckverfahren sonst Anwendung findet, eventuell auch unter Zusatz von anderen reservierend oder ätzend wirkenden Stoffen bedruckt, getrocknet und mit einer alkalischen Indigodruckpaste überflatscht oder überdrückt und dann in bekannter Weise gedämpft wird, worauf der Stoff dann entwickelt wird oder in beliebiger Weise zur Erzeugung anderer Farben oder Effekte weiter behandelt werden kann.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, zur Herstellung von beliebigen Indigoartikeln mit dunkler Vorderseite und unabhängig von der Vorderseite hellerer Rückseite, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Verfahren des Anspruchs 1 behandelte, mit Pappreserve usw. einseitig bedruckte oder überflatschte, dann im Dämpfer reduzierte Ware in die Kontinukeüpe gebracht und dort bis zur gewünschten Färbung der Rückseite ausgefärbt, wie üblich gewaschen und gesäuert wird. —

Das Verfahren gestattet ganz unabhängig von der Färbung der Vorderseite die Rückseite beliebig heller zu färben, was mit Schwefelreserve nicht möglich ist, da diese die Kontinukeüpe nicht aushält. Auch auf der Rückseite kann eine beliebige Mustierung erhalten werden. Wegen der Einzelheiten muß auf die sehr ausführlichen Angaben der Patentschrift verwiesen werden.

Karsten.

Verfahren zur Verbesserung der Trageechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren. (Nr. 162 198. Kl. 8m. Vom 24./4. 1903 ab. F. Rechberg in Hersfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verbesserung der Trageechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wolle vor dem Färben mit Metallsalzen im heißen Bade beizt. —

Das Verfahren bildet einen Schutz gegen die sogenannte Schabunechtheit der mit Indigo ge-

färbten Waren, d. h. die Erscheinung, daß Stellen, auf die ein reibender Druck ausgeübt wird, weiß werden, ohne daß Fasern oder Farbstoffe abgerissen werden. Besonders geeignet sind Chromsalze, während Eisensalze zwar die gleiche Wirkung haben, aber den Farbton verändern. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung farbiger Muster auf Woll- und Halbwollgeweben. (Nr. 163 834. Kl. 8m. Vom 27./4. 1902 ab. Henry Giesler in Molsheim i. E.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzielung farbiger Druckmuster auf rohen oder ungefärbten Wollgeweben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gewebe in bekannter Weise mit Ätzalkalien bedruckt und das Auffärben bei so niedrigen Temperaturen vornimmt, daß die Farbstoffannahme an den unbedruckten Stellen ausgeschlossen wird.

2. Verfahren der im Anspruch 1 gekennzeichneten Art, mit dem Unterschiede jedoch, daß zum Zwecke der Erzielung von Melange-, Vigoureux-, Buntweberei- usw. Effekten der Aufdruck der Ätzalkalien unter Anwendung der hierfür geeigneten Druckmuster erfolgt und das Ausfärben bei so niedrigen Temperaturen vorgenommen wird, daß die Farbstoffannahme an den unbedruckten Stellen ausgeschlossen wird.

3. Ein Verfahren der im Anspruch 1 und 2 gekennzeichneten Art mit der Maßgabe jedoch, daß die Dauer der Laugeneinwirkung, je nach Erfordern, ausgedehnt und dadurch einmal der Faser ein bestimmter Grad von Affinität zum Farbstoff verliehen und zum anderen, bei wechselnder Dauer der Laugeneinwirkung, eine ganze Reihe von Farbabstufungen in einem Farbbade erzielt werden kann.

4. Die Anwendung der in Anspruch 1, 2 und 3 genannten Verfahren auf aus Wolle und vegetabilischer Faser (Ramie, Baumwolle) bestehenden Geweben. —

Die höhere Aufnahmefähigkeit der mit Alkalilauge behandelten Wolle für Farbstoffe war zwar bekannt, man konnte aber bei der üblichen Färbung in höherer Temperatur keine zweifarbigeneffekte erhalten, weil sich bei längerer Dauer, besonders

bei Anwendung kleinerer Druckmuster, die Ton-differenzen ausgleichen; dagegen gelingt mit vorliegendem Verfahren die Herstellung derartiger Effekte. *Karsten.*

Verfahren zur Erhöhung der Zersetzungsfähigkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern. (Nr. 163 322. Kl. 8k. Vom 15./2. 1902 ab. Carl Eduard Carstanjen in Krefeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Zersetzungsfähigkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zinnchloridbade schwefelsaure Salze der Alkalimetalle einschließlich des Ammoniums, der Metalle der alkalischen Erden oder des Aluminiums zugesetzt werden.

Das Verfahren besteht darin, daß zu den Zinnchloridlösungen, ohne darin Fällungen zu erzeugen, Natriumsulfat oder analoge Salze zugesetzt werden. Im normalen Falle ist ein Zusatz von 1 T. Natriumsulfat zu 2 T. Zinnchlorid von 50° Bé. vorteilhaft; es war dann die Erschwerungswirkung eines auf 30° Bé. verdünnten Bades die gleiche wie bei einem Bade aus reinem Chlorzinn von 30° Bé. *Wiegand.*

Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide. (Nr. 163 622. Kl. 8m. Vom 15./11. 1904 ab. Società anonima cooperativa a capitale illimitato per la stagionatura e l'assaggio delle sete ed affini in Mailand.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden oder Gewebe beim Beschweren, Färben oder Avivieren mit etwa 1—3%igen Lösungen von Sulfocyanäsure oder Sulfocyanaten behandelt werden. —

Die nach dem Verfahren behandelte Seide wird im Gegensatz zu unbehandelter unter der Einwirkung des Lichts nicht derart verändert, daß sie ihre Festigkeit verliert, ein Resultat, das auch mittels der bereits vorgeschlagenen Eisencyanverbindungen nicht erreicht werden kann. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Neue Gesetzesvorlagen: Der Deutsch-Amerikanische Handelsvertrag. — Zolltarif. — Patentwesen. — Nahrungsmittelgesetz. Der Kongreß in Washington hat sich in der laufenden Session mit einer Anzahl Fragen zu beschäftigen, welche auch für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein werden. Im Vordergrunde steht natürlich die zukünftige Gestaltung des zollpolitischen Verhältnisses zwischen den Vereinigten Staaten und Deutschland. Am 29. November hat der deutsche Gesandte in Washington, Baron Speck von Sternburg, das Staatsdepartement im Auftrage seiner Regierung offiziell davon in Kenntnis gesetzt, daß sie den deutsch-amerikanischen Handelsvertrag vom 10. Juli 1900 vom 1. März 1906 ab für er-

loschen ansehen werde. In dem Vertrage ist eine Kündigungsfrist von 3 Monaten vorgesehen, und man hat also bis zum letzten Augenblick gewartet, den das Inkrafttreten des neuen deutschen Zolltarifes gestattete. Daß der Vertrag gekündigt werden würde, war mit Sicherheit zu erwarten gewesen, um so auffallender muß es wohl erscheinen, daß die Botschaft des Präsidenten Roosevelt an den Kongreß kein Wort hierüber enthält, trotz ihrer ungewöhnlichen Länge. Der einzige Passus, der auf die Zolltariffrage im allgemeinen Bezug nimmt, empfiehlt die Überlegung, ob es ratsam sei, Maximal- und Minimalzollsätze in dem Zolltarif vorzusehen, um dieselben zum Abschluß günstiger Handelsbeziehungen mit anderen Ländern zu benutzen. Wie man sich erinnern wird, hat der Schatzamtsssekretär Shaw im letzten Herbst bei verschiedenen öffentlichen Gelegenheiten Deutschland mit der Einführung von Maximal-