

besser, sobald die Beimischung des Salzsäuregases aufhört. Die schädliche Wirkung des Arsens kann dagegen sehr wohl durch Bildung einer dünnen, sehr undurchlässigen Haut auf der Kontaktmasse erklärt werden, wie dies von Seiten O p l s in seiner Abhandlung: „Arsen als Kontaktgift“, geschieht (Chem.-Ztg. 29, [1905]). Auch wäre es möglich, daß die Arsensäure von den Basen der Trägersubstanzen gebunden wird, da sie durch einen starken Überschuß von Schwefelsäuredämpfen wieder abgetrieben werden kann (siehe D. R. P. 135 887).

Wie man sich aber auch die Wirkung des Arsens auf die Kontaksubstanz erklären mag, jedenfalls möchten wir feststellen, daß wir Arsen nicht zu den unschädlichen, sondern nur zu den weniger unangenehmen Bestandteilen der Röstgase in bezug auf den Kontaktprozeß gerechnet haben.

4. Schließlich sei noch zu den Ausführungen über die Tragweite des Patents 113 933 bemerkt, daß für uns ein Grund, den Weg der Nichtigkeitsklage zu beschreiten, nicht mehr vorlag, nachdem erstens die Benutzung von Rieseltürmen, als für den Reinigungsprozeß ungeeignet, mit klaren Worten aus dem genannten Patent ausgeschlossen worden, und nachdem wir zweitens erkannt hatten, daß die von uns ursprünglich gehegte Befürchtung, das Fluor komme in geringen, analytisch nicht feststellbaren Spuren in allen Schwefelerzen vor, nicht zutreffend war. Es hat sich später ergeben, daß das Fluor in unserem Betriebe ausschließlich aus einer bestimmten schwedischen Blende stammte, und daß geringe Mengen nur dadurch in unsere übrigen Erze übergegangen waren, weil die einzelnen Erzsorten in der Erzmühle nicht mit absoluter Genauigkeit auseinander gehalten werden konnten. Als wir später von der Verhüttung jener schwedischen Blende, deren Gase in wenigen Tagen die Kontaktkörper mit einer dicken Kieselsäurehaut überzogen, Abstand nahmen, hörten jene unangenehmen Erscheinungen bald auf und es zeigte sich in der Folge, daß die hauptsächlich in Betracht kommenden Schwefelerze der Welt, wie die spanischen Kiese,

vollständig fluorfrei sind und auch nach jahrelangem Betriebe nicht den geringsten Hauch von Kieselsäure auf die Kontaktmasse übertragen, auch dann nicht, wenn nur mittels trockener Filtration der Gase gearbeitet wird.

Seitdem wir fluorhaltige Erze, als zu schwierig, überhaupt nicht mehr verarbeiten, ist jene von uns ursprünglich befürchtete eigenartige Rechtslage nicht eingetreten, daß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik einen Patentschutz auf ein Verfahren erlangt hätte, dessen Anwendung für die Entfernung der von ihr angeblich entdeckten und genannten Verunreinigungen nicht notwendig ist, da diese einfacher durch Filtration entfernt werden, das aber für die Zersetzung des von uns aufgefundenen Fluorsiliciums von Bedeutung hätte sein können.

Soweit uns bekannt, arbeiten alle Fabriken, welche nicht direkt von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eingerichtet sind, mittels Filtration der Gase und wenden jenes „eigenartige chemische und mechanische Reinigungsverfahren“ nicht an, welches nach Patentanspruch 1. darin besteht, daß man die gekühlten Gase „einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprozeß so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbindungen ergibt“.

Auch das Einblasen von Luft oder Wasserdampf in die Gase nach Patentanspruch 2 dürfte nirgends in Betracht kommen, selbst in denjenigen Ländern nicht, in welchen ein Patentschutz nicht besteht.

Die übrigen Ausführungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erledigen sich von selbst, denn es hat noch niemand ein Patent verletzt — indem er es nicht anwandte.

A.-G. für Zinkindustrie
vorn. Wilhelm Grillo,
Abteilung Hamborn.

Referate.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

B. Sjollem. Anwendung von Farbstoffen bei Bodenuntersuchungen. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. f. Agric. Ch. 34, 423.)

Die Kolloidsubstanzen des Bodens lassen sich sehr leicht mit Fuchsin, Methylviolet, Methylenblau und anderen wässrigen Lösungen verschiedener Farbstoffe färben, ohne Anwendung irgend eines Zusatzes. Wenn man einige Gramme eines lehmigen oder tonigen Bodens mit solcher Farbstofflösung schüttelt, so entfärbt sich die Flüssigkeit; die Kolloidsubstanzen färben sich, und die Quarzkörper bleiben ungefärbt. Sandböden nehmen nur wenig Farbstoff auf. Da sich außerdem Kieselsäure, Tonerde, Aluminiumsilikate gegen verschiedene Farbstoffe verschieden verhalten, so läßt sich vielleicht hierauf eine quantitative Bestimmungsmethode gründen.

Rk.

J. König. Bestimmung der Fruchtbarkeit und des Nährstoffbedürfnisses des Ackerbodens, (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 296—300.)

Zur Bestimmung der Fruchtbarkeit des Bodens kann man die physikalischen oder die chemischen Eigenschaften des Ackerbodens zugrunde legen. Zwei wichtige physikalische Faktoren bei der Bodenbeurteilung sind die Benetzungswärme und die Hygroskopizität. Unter Benetzungswärme ist diejenige Wärme zu verstehen, welche 1 g trockenen Bodens bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt; unter Hygroskopizität diejenige Wassermenge, ausgedrückt in Gewichtsprozenten des trockenen Bodens, welche die Bodenoberfläche in der Dicke von einer Molekülschicht Wasser bedeckt. Die Benetzungswärme wird durch Einwirken von flüssigem Wasser auf wasserfreien Boden im Eiskalorimeter ermittelt und für 1 g Boden ausgedrückt; die Hygroskopizität bestimmt

man folgendermaßen: Der trockene Boden wird über 10%ige Schwefelsäure hingestellt, bis ein Dampfspannungsausgleich hergestellt ist, d. h. der Boden so viel Wasserdampf aufgenommen hat, als der Wasserdampfspannung der 10%igen Schwefelsäure entspricht. Die Gewichtszunahme des trockenen Bodens drückt dann die Hygroskopizität desselben gegenüber der 10%igen Schwefelsäure von bestimmter Wasserdampfspannung aus. Im allgemeinen steigt und fällt bis zu einer gewissen untersten und obersten Grenze die Ertragsfähigkeit (bezw. Fruchtbarkeit eines Bodens) mit der Benetzungswärme, sowie mit der Hygroskopizität. Die Bindungsformen der Nährstoffe müssen in den Bodenarten recht verschieden sein, und diese verhalten sich wiederum gegen die einzelnen Lösungsmittel verschieden. Zurzeit wird allgemein die 1%ige Zitronensäurelösung als das geeignetste Lösungsmittel zur Bestimmung der leichtlöslichen, bzw. der für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe des Bodens angesehen. Nach Verf. löst aber die 2%ige Zitronensäure aus dem Boden bei weitem mehr Nährstoffe (Kali, Kalk, Phosphorsäure), als durch die Pflanze aus dem Boden aufgenommen werden, und zwar sind die Prozentmengen, besonders für Kali, verschieden. Auch verhalten sich die einzelnen Kulturpflanzen bezüglich der Ausnutzung der durch die 2%ige Zitronensäure gelösten Nährstoffe verschieden, wie schon früher festgestellt wurde. Demnach kann man die 2%ige Zitronensäure nicht als ein Lösungsmittel betrachten, welches allgemein die aufnehmbaren Nährstoffe eines Bodens anzuzeigen vermag. Es sind also die bis heute gewonnenen chemischen Grundlagen zur Beurteilung der Fruchtbarkeit eines Bodens noch recht unsicher. *Rh.*

B. Sjöllema. Die Isolierung der Kolloidsubstanzen des Bodens. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 423—424.)

Die Böden werden mit Wasser in einem Mörser verrieben. Die Flüssigkeit wird abgestoßen, nachdem sie kurze Zeit der Ruhe überlassen worden ist. Diese Behandlung wird mehrmals wiederholt. Beim Zerreiben müssen die Körner möglichst wenig zerkleinert werden. Die abgegossene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade beinahe zur Trockne eingedampft. Nachdem der Rückstand im Exsikkator weiter getrocknet worden ist, wird er in einer Mischung von Bromoform und Chloroform vom spez. Gew. 2,5 2—3 Minuten zentrifugiert. Die suspendierten Kolloidsubstanzen werden dann abfiltriert. Die Trennung ist aber bis jetzt selbst bei öftem Zentrifugieren noch nicht vollständig gelungen. *Rh.*

E. Haselhoff. Düngungsversuche, ausgeführt von der landwirtschaftlichen Versuchsstation Marburg a. L. (Jahresb. d. Landw. Versuchsstation in Marburg 1904/05; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 515—518.)

I. Versuche über die Düngerwirkung von Gemischen von Thomasmehl und Kainit, ferner von entleimtem Knochenmehl und Kainit. Entsprechend der durch die Laboratoriumsversuche festgestellten größeren Löslichkeit der Phosphorsäure in den Gemischen der genannten Düngemittel, hat sich eine bessere

Wirksamkeit der Phosphorsäure sowohl des Thomasmehles als auch des Knochenmehles ergeben, wenn diese Düngemittel mit Kainit vermischt verwendet werden, als wenn Thomasmehl bzw. Knochenmehl und Kainit getrennt dem Boden zugeführt werden.

— **II. Versuche mit Kalkstickstoff.** Selbst so äußerst geringe Mengen wie 0,025 g Kalkstickstoff auf 100 g Boden beeinträchtigen die Keimung, wenn das Samenkorn sofort nach der Düngung in den Boden gebracht wird; wird aber dagegen der Kalkstickstoff genügend lange vor der Saat untergebracht, so kann er mit Erfolg verwendet werden. Besonders günstig sind die Feldversuche für den Kalkstickstoff ausgefallen, und konnte derselbe bei den Halmfrüchten auch als Kopfdüngung mit Erfolg angewendet werden.

— **III. Versuche mit Thomasmammoniakkalk.** Sowohl die Phosphorsäure als die Stickstoffwirkung dieses Düngemittels erwies sich als recht günstig, es kann aber trotzdem nicht empfohlen werden, weil es einen Teil seines Stickstoffes infolge der Einwirkung des Kalkes verlieren muß. — **IV. Versuche mit einem kieselsäurereichen Thomasmehl.** Bekanntlich hat man nach Hoyer mann den zitronensäurelöslichen Anteil der Thomasmehlphosphorsäure durch Beischmelzen von Kieselsäure mit Erfolg zu erhöhen versucht. Versuche mit Weizen im ersten Jahre und Gras als Nachfrucht ergaben bei Zugrundelegung der Gesamtphosphorsäure für früheres Thomasmehl 100 und für kieselsäurereicherer Thomasmehl 90. — **V. Versuche mit gedämpftem Thomasmehl.** Die ursprüngliche Vermutung, daß durch das behufs Zerkleinerung der Thomasschlacke vorgenommene Dämpfen derselben gleichzeitig auch eine Förderung der Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure stattfindet, hat sich als unrichtig erwiesen. — **VI. Versuche mit einem geringhaltigen Thomasmehl (5,3% Gesamtphosphorsäure)** zeigen, daß die Phosphorsäure in demselben ebenso wirkt wie in einem hochprozentigen Thomasmehl, daß aber der Kostenaufwand zu groß ist.

— **VII. Versuche mit Lützeler Fleischguano.** Derselbe wird aus entleimten und entfetteten Fleisch-, Haut- und Knochenabfällen durch Aufschließen mit Schwefelsäure hergestellt; sein Gehalt an Stickstoff beläuft sich auf 2—3%, an Phosphorsäure auf 1—2%. Die während mehrerer Jahre durchgeführten Versuche haben für die Phosphorsäure des Lützeler Fleischguanos durchweg eine sehr günstige Wirkung ergeben.

— **VIII. Versuche über die Wirkung verschiedener Kalidünger.** Die Kalidünger haben die Knollenerträge erheblich gesteigert, die Weizenträge wenig oder gar nicht. Durch die Vermehrung des Chlornatriums in der Düngung ist anfänglich eine Ertragssteigerung, nachher aber bei stärkerer Zunahme desselben eine Verminderung des Ertrages herbeigeführt worden. Das Natron der Düngung ist von der Kartoffel sowohl wie von dem Weizen im Kraut, bzw. Stroh und Knollen, bzw. Körnern aufgenommen worden. Nach der Beigabe von Chlornatrium zur Düngung wird das Kali des Bodens löslicher und damit für die Pflanzenernährung leichter verwendbar. Der mit Kaliumsalzen gedüngte Boden verbraucht weni-

ger Wasser, als der ungedüngte. Mit dem Ersatz des Chlorkaliums durch Chlornatrium tritt zunächst ein geringerer, nach Vermehrung des Chlornatriums aber ein stärkerer Wasserverbrauch ein. — IX. Untersuchungen über Jauche. Die im Kleinen ausgeführten Versuche haben ergeben, daß das Anfeuchten des Stallmistes mit Jauche nicht rentabel ist, und man mit reinem Wasser dasselbe Ziel weit billiger erreicht. *Rh.*

Beusing. Düngungsversuche mit Thomasammoniakphosphatkalk. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 354—355.)

Thomasammoniakphosphatkalk, ein neues Düngemittel, besteht aus einer Mischung von Thomasmehl, schwefelsaurem Ammonium und Scheidenschlamm und enthält 8,08% Gesamtposphorsäure, 5,97% Gesamtstickstoff und 28,06% Gesamtkalk. Die Gesamtposphorsäure ist zu 7,8% zitratlöslich, der Stickstoff zu 5,6% Ammoniakstickstoff. Die praktische Bedeutung dieses neuen Düngemittels liegt hauptsächlich darin, daß es ermöglicht wird, Thomasmehl mit schwefelsaurem Ammonium zur Düngung ohne Verluste an wertvoller Stickstoffnahrung gleichzeitig zu verwenden. Düngungsversuche in der Provinz Westpreußen ergaben bei Roggen, Hafer, Kartoffeln günstige Resultate, die zu weiteren Versuchen in der großen Praxis anregen. *Rh.*

Müller. Thomasammoniakphosphatkalk, ein neues Düngemittel, seine Zusammensetzung und Resultate von Düngungsversuchen im Sommer 1904. (Illustr. landw. Ztg. 1905. Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 513—514.)

Die chemische Zusammensetzung des Thomasammoniakphosphatkalkes ist folgende: Kalk etwa 30,00%, Stickstoff etwa 7,6%, zitronensäurelösliche Phosphorsäure 7,8%, unlösliche Phosphorsäure 0,19%, Kali 0,03%, Magnesia 1,89%. Bei Düngungsversuchen hat der Thomasammoniakphosphatkalk auf allen Bodenarten und bei allen Versuchspflanzen (Weizen, Hafer, Kartoffeln, Runkeln, Roggen) ganz außerordentlich gewirkt. Es empfiehlt sich nicht, dieses Düngemittel tief unterzupflügen, sondern dasselbe als Kopfdüngung zu geben oder nur flach unterzubringen; 3 Zentner pro Morgen scheint die zweckmäßigste Menge zu sein. *Rh.*

Lillenthal. Düngewert der Melasseschlempe gegenüber schwefelsaurem Ammonium und 40%igem Kaliumsalz. (Illustr. landw. Ztg. 25, 319. Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 514—515.)

Melasseschlempe enthält 1,5% Kali, 0,25% Stickstoff und 80% Wasser. Da diese Melasseschlempe wegen ihres hohen Wassergehaltes nur in der Nähe ihres Herstellungsortes zu Düngzwecken verwendet werden kann, hat man dieselbe getrocknet und ein streubares Düngemittel erzielt, das 3,5% Stickstoff und 13,0% Kali enthält; Phosphorsäure ist nicht vorhanden. Die Anwendung des Melasseschlempedüngers begünstigte etwas die Güte, d. h. den Stärkegehalt der Kartoffeln, aber im übrigen, was den Knollenertrag und den absoluten Stärkertrag anbelangt, standen das 40%ige Kaliumsalz und das schwefelsaure Ammonium nicht nur nicht hinter der Wirkung des Melasseschlempedüngers zurück, sondern haben denselben noch etwas übertroffen. *Rh.*

P. Wagner, R. Dorsch, H. Ruths u. G. Hamann. Versuche über die Kalidüngung der Kulturpflanzen. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 435—446.)

Die Kainitdüngung hat auf 30 verschiedenen und teils sehr kalireichen Äckern — eine einzige Ausnahme abgerechnet — einen Gewinn erbracht, obgleich so viel Kali gegeben war, daß im Mittel eine Bereicherung der Äcker um 51 kg Kali, auf ein Jahr und einen Hektar gerechnet, stattgefunden hatte, und obgleich das Kali zu verhältnismäßig hohem Preis in Rechnung gestellt war. Im Mittel aller Versuche hat die Kainitdüngung auf den Äckern einen Gewinn von 58 M, auf den Wiesen von 42 M für 1 Jahr und 1 Hektar erbracht. Die Düngung mit 40%igem Kaliumsalz hat unter sonst gleichen Verhältnissen in der Regel erheblich geringeren Gewinn, als die Düngung mit Kainit erbracht, obgleich der Kalipreis des 40%igen Kaliumsalzes nicht höher als der des Kainits in Rechnung gestellt war. Im Mittel aller Versuche hat die Düngung mit 40%igem Kaliumsalz auf den Äckern einen Gewinn von 37 M, auf den Wiesen einen Gewinn von 18 M für 1 Jahr und 1 Hektar ergeben. Damit bestätigt sich die von den Verff. angenommene hohe Bedeutung der Chlornatriumdüngung, welche noch durch den Umstand bestätigt wird, daß gerade die chlornatriumbedürftigste Kulturpflanze, die Futterrübe, bei allen Feldversuchen den weitaus höchsten Gewinn der Kalidüngung erbracht hat. *Rh.*

A. Stutzer u. W. Rothe. Die Wirkung einiger Mikroorganismen des Bodens auf schwefelsaures Ammonium und auf Salpeter. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 433—434.)

Das Ammoniak ist für die benutzten Kleinlebewesen eine günstigere Nährsubstanz, als der Salpeter. Bei Gegenwart von Ammoniak führten *Penicillium glaucum* und *Aspergillus glaucus* erhebliche Mengen von Stickstoff in Eiweiß über, ebenso *Bac. prodigiosus*, *subtilis* und der *Streptothrix odorifera*. Ganz sicher wird die Bildung von organischen Stickstoffverbindungen durch verschiedene Erdbewohner gerade beim Vorhandensein von kohlensaurem Kalk und bei Gegenwart von Ammoniak besonders begünstigt. *Rh.*

Edler. Düngungsversuche mit Kalkstickstoff zu Runkeln. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 355.)

Auf Veranlassung der Cyanid-Gesellschaft zu Berlin wurde im Versuchsfelde des landwirtschaftlichen Institutes der Universität Jena ein Düngungsversuch mit „Kalkstickstoff“ ausgeführt. Pro Hektar wurden gegeben: 200 kg Kalkstickstoff (19% Stickstoff) bzw. 250 kg Chilesalpeter (15% Stickstoff). Der Kalkstickstoff wurde am 3. April vorsichtig und gleichmäßig ausgestreut und sofort untergehackt, der Chilesalpeter kam zur Hälfte bei der Herrichtung des Feldes für die Einsaat, zur Hälfte vor der zweiten Hacke zum Ausstreuen. Die Rüben wurden am 16. April gelegt, und zwar in Reihen, die 50 cm voneinander entfernt waren. Aus den mitgeteilten Ernteergebnissen geht zunächst hervor, daß der Chilesalpeter merkwürdigerweise gar nicht gewirkt hat, was wohl allein durch die abnormen Witterungs-

verhältnisse zu erklären ist. Der Kalkstickstoff hat in allen Fällen den Ertrag erhöht. Ob die Düngung mit Kalkstickstoff rentabel gewesen ist, kann nicht festgestellt werden, jedenfalls sind ungünstige Wirkungen bei rechtzeitigem Ausstreuen (ca. 14 Tage vor dem Auslegen der Kerne) bei Runkeln nicht zutage getreten. *Rh.*

Dr. Th. Rosenthal. Düngerversuche mit Braunkohlenschwefelwässern. (Braunkohle 4, 469 u.f. 1905.)

In dieser Z. ist im Jahre 1904¹⁾ von Dr. Strube-Gerstewitz über Versuche, Schwelwasser als Düngemittel zu verwenden, berichtet worden. Die damals erzielten günstigen Ergebnisse veranlaßten den Verf. und Herrn Amtsrat Schele auf Domäne Schladebach b. Kötschau zur Anstellung von neuen Versuchen.

Die Berieselung der Felder und Wiesen mit Schwelwasser geschah in großem Maßstabe, und es sind durchweg Erfolge zu verzeichnen, besonders beim Hafer. Der Geschmack der so gedüngten Kartoffeln hat nicht im geringsten gelitten, und die gehegten Befürchtungen sind damit gehoben.

Im kommenden Erntejahre sollen die Versuche fortgesetzt und erweitert werden. *S*

H. Süchtig. Über die schädigende Wirkung der Kalirohsalze auf die Kartoffel. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 446—449.)

Die Schädigung, welche Kaliumrohsalze bei der Düngung zu Kartoffeln auf deren Ertrag und Qualität äußern, muß heute als positiv feststehend angesehen werden. Zahlreiche Versuche haben die bessere Wirkung der reineren Salze im Gegensatz zu den Rohsalzen, speziell dem Kainit, erwiesen. Dagegen gehen die Ansichten weit auseinander über die Ursachen, warum die genannten Düngesalze schädlich wirken. Verf. fand bei diesbezüglichen Untersuchungen: Das Natrium hat in der Form des Carbonats bei einer Gabe von höchstens 3,4 g Natron auf 19 kg Boden auf die Kartoffel nicht schädlich gewirkt. Die schädliche Wirkung, die das Chlornatrium auf die Kartoffel äußert, ist demnach, soweit es sich nicht um allgemeine Salzwirkung handelt, auf das darin enthaltene Chlor zurückzuführen. Die bei den Kartoffelsorten wechselnde Höhe der Schädigung ist durch die Begleitbestandteile des Kalis, hier speziell durch Chlor, und auf die bei den Sorten verschieden starke Nährwirkung des in der Düngung zugleich gebotenen Kalis zurückzuführen. Beziehungen zwischen Chlorverteilung und Schädigung durch die Bestandteile sind demnach nicht erkennbar. *Rh.*

L. Hiltner. Bericht über die im Frühjahr 1904 im Benehmen mit der Kgl. Agrikulturbotanischen Anstalt in Bayern durchgeführten Hederichbekämpfungsversuche. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 396—397.)

Die Eisenvitriolbespritzung zur Vernichtung des Hederichs ist auch in Bayern allenthalben erfolgreich gewesen. Es handelte sich nicht um den echten Hederich, *Raphanus raphanistrum*, sondern um Ackersenf, *Sinapis arvensis*, der vielfach ebenfalls als Hederich bezeichnet wird. Der Ackersenf

ist gegen Eisenvitriol noch viel empfindlicher, als *Raphanus*. Wirkliche Mißerfolge waren nur in wenig Fällen und fast ausschließlich dann zu verzeichnen, wenn zu rasch nach der Bespritzung starker Regen eintrat. Auch Huflattig, Ackerdistel und Flohkraut erwiesen sich als bekämpfbar durch Eisenvitriol. Erhebliche Beschädigung des Getreides wurde nicht beobachtet. Höchstens stellte sich vorübergehend Verfärbung der Blattspitzen ein, wenn die Verteilung der Spritzflüssigkeit durch die Apparate ungenügend war. *Rh.*

Verfahren zum Löslichmachen humoser Stoffe. (Nr. 165 228. Kl. 16. Vom 12./2. 1904 ab. Hermann S. Gerdes jr. in Bremen.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Löslichmachen humoser Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die humosen Stoffe ohne Zusatz organischer stickstoffhaltiger Substanzen mit kautischen oder kohlen-sauren Alkalien im feuchten Zustande behandelt, die Masse in Haufen geschichtet, eventuell gepreßt oder mehrmals umgesetzt und so lange gelagert wird, bis durch die eingetretene, mit Temperaturerhöhung verbundene Fermentation eine durchgreifende Vermoderung oder Zersetzung erfolgt ist, worauf die Haufen auseinander genommen und die Stoffe eventuell getrocknet und gemahlen werden.

2. Verfahren zur Herstellung eines leicht assimilierbaren Düngemittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Alkalien versetzten humosen Stoffe ohne Zusatz organischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Silikaten oder Phosphaten oder Mischungen derselben in feuchtem Zustande gründlich durchmischt, die erhaltene Masse in Haufen schichtet und diese so lange lagern läßt, bis eine mit Temperaturerhöhung verbundene Fermentation eingetreten ist und einige Zeit gewirkt hat, worauf die Haufen auseinander genommen und die Masse eventuell getrocknet und gemahlen wird.

3. Das Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dahin abgeändert, daß man an Stelle der zur Lösung der Humusstoffe angewendeten Alkalien sekundäre phosphorsaure Alkalien, namentlich Dinatriumphosphat verwendet und im übrigen nach dem Verfahren der Ansprüche 1 und 2 verfährt. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Torf u. dgl. (Nr. 165 976. Kl. 16. Vom 17./1. 1902 ab. Hermann S. Gerdes jr. in Bremen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkalien in bekannter Weise behandelte humose Stoffe, wie Torf u. dgl., mit Alkalisilikaten oder Phosphaten oder Gemischen beider in feuchtem Zustande mischt und das Gemisch eventuell noch trocknet und mahlt. —

Humose oder Humussäure enthaltende Stoffe, wie verweste Tier- oder Pflanzenkörper, Braunkohle, Torf, Schwarzmoor oder Humuserde werden mit Lösungen kautischer oder kohlen-saurer Alkalien behandelt. Die dadurch löslich gemachte feuchte Masse wird mit dem gleichen Gewicht von Silikaten oder Phosphaten vermischt und kann direkt als Düngemittel verwendet, nötigenfalls zuvor auch getrocknet und gemahlen werden.

Wiegand.

¹⁾ Seite 1707.

Verfahren zur Vertilgung des Heu- und Sauerwurms.

(Nr. 165 519. Kl. 45. Vom 17./9. 1903 ab.)

Sebastian Berger in Östlich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Vertilgung des Heu- und Sauerwurms, sowie dessen Brut in Weinbergen, gekennzeichnet durch das Zerstäuben einer Mischung von 1 T. Chlorkalk, 1 T. Kupfervitriol, 1 T. Schwefel und 4 T. Kalk. —

Das Pulver wird bei nassem oder wenigstens feuchtem Wetter aufgestäubt, damit es auf den Blättern und Blüten haften bleibt. Vor anderen Mitteln hat es den Vorzug, daß weder der Weinstock selbst leidet, noch die Trauben oder der Wein einen Geschmack nach Schwefel o. dergl. annehmen.

Karsten.

II. 14. Gärungsgewerbe.

J. Effront. Beitrag zum Studium des Mälzungs-vorganges. (Moniteur scient. 1906, 5—15.)

Verf. verfolgt zunächst die Entwicklung der beiden Wirkungen der Diastase: der stärkeverzuckernden und der stärkeverflüssigenden bei der Keimung; nach diesen Versuchen erreicht bei einer bei 12—14° geleiteten Keimung das Verzuckerungsvermögen nach 11 Tagen einen Höhepunkt, geht dann wieder etwas zurück, um vom 14. oder 15. Tag an wieder zu steigen und nach 23 Tagen das Maximum zu erreichen. Nach dieser Zeit nimmt es allmählich wieder ab, um nach 27 Tagen annähernd konstant zu bleiben. Anders verläuft die Entwicklung der stärkeverflüssigenden Kraft, sie steigt allmählich bis zum 27. Tag an, um sich dann auf dem erreichten Maximum konstant zu halten. Als äußeres Merkmal kann angegeben werden: das Maximum der verzuckernden Kraft ist erreicht, wenn der Blattkeim doppelte Kornlänge erreicht hat, die größte stärkeverflüssigende Wirkung, wenn er drei- bis vierfache Kornlänge erreicht hat. Im direkten Licht verläuft die Keimung insofern anders, als mit dem Ergrünen des Blattkeims eine erhebliche und andauernde Abnahme der Verzuckerungskraft einsetzt, während die Verflüssigungskraft denselben Entwicklungsgang wie im diffusen Licht durchmacht.

Über den Sitz der stärke-spaltenden Enzyme ließ sich ermitteln, daß Blatt- und Wurzelkeime gewisse, nicht gerade erhebliche Mengen des verzuckernden Prinzips enthalten, dagegen keine verflüssigende Wirkung zeigen. Zur Bestimmung der wirklich vorhandenen Menge Diastase im Malz sind die üblichen Methoden nicht geeignet, da die verzuckernde Wirkung des Enzyms stark beeinflusst wird durch eine ganze Reihe chemischer Stoffe, die sich auch im Malz finden, wie Eiweißspaltungsprodukte, Säuren u. dgl. Wirklich zutreffende Werte erhält man, wenn man durch sehr weitgehende Verzuckerung die Wirkung dieser Reizstoffe ausschaltet. Verf. verfährt so, daß er dann die Verzuckerungsflüssigkeiten vergärt und feststellt, wie viel Malz von verschiedenen Proben nötig ist, um die gleiche Alkoholausbeute zu ergeben. Die Versuche zeigen, daß hierfür die verflüssigende Kraft in viel höherem Maße entscheidend ist wie die verzuckernde, so daß die Bestimmung des Verflüssigungsvermögens für die Beur-

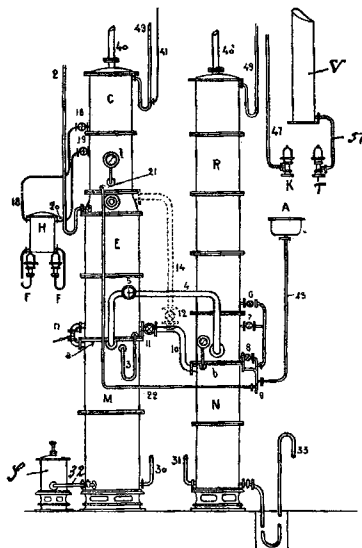
teilung des Diastasegehaltes viel bessere Anhaltspunkte gibt wie die Bestimmung des Verzuickerungsvermögens.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit behandelt Verf. den Einfluß verschiedener Stoffe, wie Milchsäure, Natronhydrat, Kalkhydrat, Alkaliphosphate, Ammoniumsalze, Alkalinitrate, Peptone, Antiseptika, z. B. Flußsäure, Ameisensäure, Xylol, Formaldehyd usw., Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Chlorkalk, als Zusatz zum Weichwasser auf die Entwicklung der verzuckernden und der verflüssigenden Kraft des Malzes und auf das Keimvermögen. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, von diesen Ergebnissen mögen nur folgende Erwähnung finden: Kalkwasser wirkt günstig auf das Keimvermögen, schädigt dagegen, wenigstens in gesättigtem Zustand, beide Diastasewirkungen. Von bemerkenswert günstigem Einfluß ist Chlorkalk (neutrale Reaktion desselben vorausgesetzt) sowohl auf Keimvermögen wie auf Diastasewirkungen, alkalisch reagierender Chlorkalk schädigt die Diastasewirkungen. Wegen der Wirkungen der übrigen Stoffe, die weniger von praktischer Bedeutung sind, sei auf das Original verwiesen.

Mohr.

Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumenprozent Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische. (Nr. 166 831. Kl. 66. Vom 23./9. 1903 ab. A. Baudry in Kiew.)

Patentanspruch: Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumenprozent Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische, dadurch gekennzeichnet, daß die Maische zwecks möglichst voll-



kommener Reinigung vom Vor- und Nachlauf beim Niedersinken in einer ersten Kolonne (E) einer Anzahl von Aufkochungen unterworfen wird, dann in einer zweiten Kolonne (M) wiederum aufgekocht wird und die aus dieser Kolonne austretenden, bereits reinen alkoholischen Dämpfe in einer Rektifikationskolonne (R) verstärkt werden, während der Rücklauf, der von gewissen untersten Böden dieser

Kolonne (R) abgezogen wird, und der die möglicherweise in diese Kolonne (R) doch übergetretene geringe Menge Nachlauf mit sich nimmt, in einer Kolonne (N) aufgekocht wird, und die in den dabei entstehenden Dämpfen enthaltenen Unreinigkeiten zugleich mit den Unreinigkeiten, die in den Dämpfen der Kolonne (E) enthalten sind, in einer Separationskolonne (C) niedergeschlagen werden, deren Rücklauf ganz (Fig. 2) oder teilweise (Fig. 1) in die Kolonne (N) abfließt. —

Das Verfahren unterscheidet sich von den bekannten dadurch, daß die in die Rektifikationskolonne eintretenden Dämpfe vorher möglichst vollständig von flüchtigen Unreinigkeiten, Vorläufen, Nachläufen, Gasen und Gerüchen befreit werden, und daß auch der von den untersten Böden der Rektifikationskolonne abgezogene Rücklauf vor seinem Rücktritt in die Kolonne einer Reinigung von flüchtigen Unreinigkeiten und Gerüchen unterworfen wird. Wegen der Einzelheiten muß auf die Patentschrift verwiesen werden.

Karsten.

Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Preßhefefabrikation. (Nr. 166 628. Kl. 6b. Vom 19./5. 1904 ab. Heinrich Albert Hübner in Klnzy [Rußl.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Preßhefefabrikation, darin bestehend, daß die Körner rasch in die mit kochendem Wasser beschickten Dämpfer geschüttet, diese sofort dicht geschlossen werden, und durch das untere Dampfrohr ein möglichst kräftiger Dampfstrom eingeführt wird, um den Druck gleich auf zwei bis drei Atmosphären zu bringen, der dann behufs Vollendung des Dämpfprozesses in üblicher Weise auf vier Atmosphären gesteigert werden kann.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß behufs weiterer Abkürzung der Dämpfdauer durch kräftiges Durchmischen der Masse zeitweilig auch durch das obere Dampfrohr Dampf unter vollem Druck zugeführt wird und, nachdem die Masse infolgedessen zur Ruhe gekommen ist, nach Schließen des oberen Dampfrohres der im oberen Teil des Dämpfers angesammelte Dampf ausgelassen wird, wodurch infolge des ununterbrochenen, von unten einströmenden Dampfes eine lebhafte Bewegung des Dämpferinhaltes eintritt. —

Das Verfahren gestattet eine Abkürzung der Dämpfdauer und somit eine Ersparnis an Brennstoff. Auch braucht die Masse zur Verzuckerung nicht eine längere Zeit wie die bisherigen, sondern die Maischen können sofort auf die Anstelltemperatur abgekühlt werden, wodurch eine weitere Arbeitsverkürzung erzielt wird. Besonders vorteilhaft ist das Verfahren für die Verarbeitung nicht normaler, feuchter, durchwachsener oder dumpfiger Körnerfrüchte, die bisher eine besonders lange Dämpfungsdauer erforderten.

Karsten.

II. 17. Farbenchemie.

Karl Reibert. Die Anwendungsgebiete der Teerfarbstoffe in der Färberei und im Zeugdruck. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 280 f., 15./6.; 312—314, 1./7.; 345—347, 15./7. und 367—369 1./8. 1905.)

Verf. weist auf die Schwierigkeiten hin, die selbst für den Fachmann entstehen, wenn er die Frage nach der wirklichen technischen Bedeutung der vielen auf dem Markte erscheinenden neuen Produkte auf dem Gebiete der Färberei und Druckerei zu beantworten hat. Er versucht für die Hauptmaterialien (Baumwolle, Wolle und Seide) eine allgemeine Übersicht zu geben, über die hier zu berichten zu weit führen würde. Es sei daher das Original zur Durchsicht empfohlen.

Booker.

Erich O. Sommerhoff. Färbungen der Derivate des Trinitrobenzols auf Seide und Wolle. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 209. 1./5. 1905. München.)

Ausgehend von der Tatsache, daß Trinitrobenzol und Pikrylchlorid mit aromatischen Aminen Additionsprodukte bilden, hat Verf. die Frage untersucht, ob die genannten Verbindungen, obwohl sie keine auxochromen Gruppen besitzen, dennoch befähigt sind, Wolle und Seide zu färben. Die Versuche wurden mit destilliertem Wasser angesetzt, um die Einwirkung irgendwelcher Salze und dgl. auf die Färbungen auszuschließen. Trinitrobenzol färbt nur sehr schwach, und die Färbung nimmt an der Luft, schon infolge des alkalischen Staubes, einen rötlichen Stich an. Mit Pikrylchlorid wurden auf Wolle tief orangerote, auf Seide gelborange Töne erhalten, die von den grünstichig gelben Färbungen der Pikrinsäure weit verschieden waren. Verf. ist der Meinung, daß diese Ergebnisse für die chemische Färbetheorie sprechen.

Booker.

S. Kirpitschnikoff. Die Oxydation der höheren Homologen des Anilins. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 234 f. 15./5. 1905. Iwanowo-Wossnessensk.)

Bei den Versuchen, aus den höheren Homologen des Anilins, nämlich den drei Toluidinen, dem Xylidin und Cumidin, mittels NaClO_3 und K_4FeCy_6 ein Oxydationsschwarz zu erzeugen, ergab sich zunächst die Schwierigkeit, daß die Amine im Oxydationsbade noch vor dem Anfärben auskristallisierten. Verf. hat sich deshalb der Erzeugung von Dampfschwarz (Drucken, Trocknen, Dämpfen, Oxydieren mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Seifen, Waschen) zugewandt. Hierbei liefert das Xylidin ein dem Anilinschwarz nahe kommendes Schwarz, die anderen Basen dagegen mehr oder minder violette und braune Töne. Die Echtheit des Xylidinschwarz gegen Säuren (ca. 1,3 bis 3%ige H_2SO_4) war befriedigend, die Empfindlichkeit gegen Chlorkalk jedoch sehr groß. Auch die Lichtechtheit ließ zu wünschen übrig, so daß nach den Versuchen des Verf. keins der untersuchten Amine für die technische Verwendung in der gedachten Richtung in Betracht kommen dürfte.

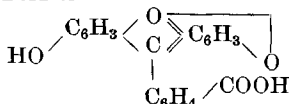
Booker.

G. v. Georgievics. Über die Abhängigkeit der Farbe und des Beizfärbvermögens der Oxyanthrachinone und ihrer Sulfosäuren von ihrer Konstitution. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 185—192. 15./4. 1905. Prag.)

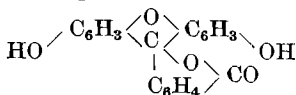
Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von Möhla u

und Steimig (s. Ref. diese Z. 18, 1567 f. [1905]) teilt Verf. seine neueren Untersuchungen über die beizenfärbenden Oxyanthrachinone mit, auf Grund deren er teilweise zu anderen Ergebnissen gelangt wie die oben genannten Forscher. Zu bemerken ist allerdings, daß Verf. die von Möhlau und Steimig aufgestellten Gesetzmäßigkeiten insofern nicht ganz zutreffend aufgefaßt hat, als jene Regel nur besagen will, daß unter den genannten Voraussetzungen stets ein Beizenfarbstoff zu erwarten ist. Das schließt aber nicht aus, daß auch noch unter anderen Bedingungen Beizenfarbstoffe zustande kommen. Verf. hat eine Reihe von Mono-, Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinonen auf ihr Verhalten gegen gebeizte Wolle und die sogenannten „Scheurerstreifen“ (gebeizte Baumwolle) geprüft, um den Einfluß der einzelnen OH-Gruppen zu ermitteln; jedoch ließen sich die aufgefundenen Tatsachen nicht in einer einfachen Regel zusammenfassen, abgesehen davon, daß nach Ansicht des Verf. die 1,5- und 1,8-Stellung die Entwicklung beizenfärbender Eigenschaften in ungünstiger Weise beeinflusst. Die Untersuchung einer Reihe von Oxyanthrachinonsulfonsäuren ließ erkennen, daß die Sulfongruppen die beizenfärbenden Eigenschaften der Oxyanthrachinone sehr bedeutend verstärken. Dies tritt nicht nur auf Wolle, sondern auffallenderweise auch auf Baumwolle zutage, jedoch sind auch die Wollfärbungen wenig echt gegen Säuren, Wasser und Walke. *Bucherer.*

Richard Meyer und Oskar Spengler. Zur Konstitution der Phtaleinsalze. (Berl. Berichte 38, 1318 bis 1333. 15./4. [23./3.] 1905. Braunschweig.) Über die Konstitution der Phtaleine aus Phenol und Hydrochinon sind die Meinungen geteilt. Während auf der einen Seite, z. B. von Green und Perkin, die Formel



für wahrscheinlich gehalten wird, schreiben Verff. dem Hydrochinonphtalein die laktoide Formel

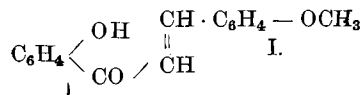


zu. Sie suchen ihre Ansicht zu stützen durch Untersuchung der Einwirkung von NaOH auf die im Überschuß angewandten Phtaleine, wobei sich dieselben als zweibasische Säuren erweisen. Bei der Alkylierung in Gegenwart von überschüssigem Alkali entstehen Dialkyläther; aus den neutralen Natriumsalzen hingegen werden auch Monoalkylderivate erhalten, die jedoch nicht Carboxylester sind, obwohl, wie Verff. durch besondere Versuche feststellten, Carbonsäuren in neutraler Lösung Ausbeuten bis zu 75% der Theorie gaben. Im übrigen schließen sich Verff. der von v. Baeyer (s. Ref. diese Z. 19, 440 [1906]) aufgestellten Theorie von der Carboniumvalenz an. *Bucherer.*

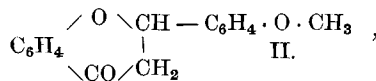
Anna Edelstein und St. v. Kostanecki. Über das 4'-Oxyflavonol. (Berl. Berichte 38, 1507—1509. 15./4. [3./4.] 1905. Bern.)

Verff. haben in bekannter Weise das o-Oxyacetophenon (erhalten aus o-Athoxyacetophenon durch Ver-

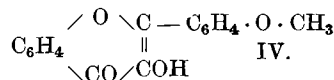
seifen mit konz. HCl am Rückflußkühler) mit p-Anisaldehyd zum Chalkon



kondensiert, dieses durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure umgelagert ins Flavanon



alsdann durch Nitrosierung das Isonitrosoflavanon (III) und durch Abspaltung von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ mittels heißer verd. Schwefelsäure das Methoxyflavonol



erhalten, das durch HJ entmethyliert wird zum 4'-Oxyflavonol (V). III färbt die Co-Beize orange-gelb, IV die Tonerdebeize gelb an, ebenso wie V, welches sich auch in NaOH mit gelber Farbe und beim Verdünnen mit hellgrüner Fluoreszenz löst.

Bucherer.

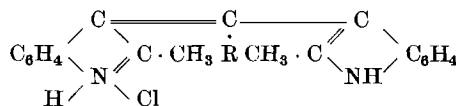
F. Besthorn und J. Ibele. Über eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen. II. (Berl. Berichte 38, 2127—2129. 17./6. [28./5.] 1905. München.)

Verff. hatten gefunden, daß Chinolin-o-carbonsäuren beim Erhitzen mit Carbonsäureanhydriden in eigenartige Farbstoffe übergehen, die vermutlich als Dichinolyketone anzusehen sind (s. Ref. diese Z. 18, 191, [1905]). Verff. haben neuerdings gefunden, daß dieselben Farbstoffe leicht und in guter Ausbeute erhalten werden können, wenn man die Chloride der Chinolincarbonsäuren in Benzollösung mit Chinolin und seinen Derivaten behandelt. Dabei hat sich gezeigt, daß nur die in α -Stellung substituierten Chinoline nicht reagieren, was mit der Annahme, daß die Carbonylgruppe mit dem α -ständigen C verkettet ist, in Einklang steht.

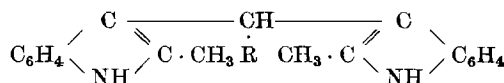
Bucherer.

Martin Freund und Gustav Lebach. Über Indolfarbstoffe. (Berl. Berichte 38, 2640—2652. 22./7. [8./7.] 1905. Frankfurt.)

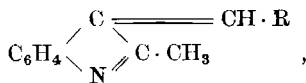
E. Fischer und Wagner haben vor längerer Zeit durch Kondensation von 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Indol und dessen Derivaten, z. B. α -Methylindol, Leukoderivate dargestellt, die durch Oxydation in die als Rosindole bekannten Farbstoffe übergehen. Verff. vermuten, daß den Rosindolen die Formel



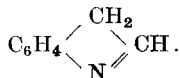
und den Leukoverbindungen, den Diketolen, die Formel



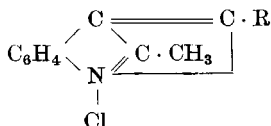
zukommt. Durch Kondensation von 1 Mol. Aldehyd oder Keton mit 1 Mol. eines Indols haben sie auch Monoketole,



erhalten. Im letzteren Falle reagiert das Indol nach der Indoleninformel



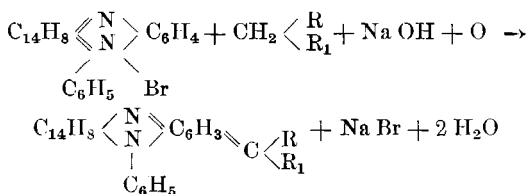
Ist das Indol am N alkyliert, so ist eine Umlagerung zum Indolenin und daher auch eine Monoketolbildung nicht möglich. Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholischer HCl gehen die Monoketole in Farbstoffe von meist blauer Farbe und der vermutlichen Konstitution



über, während die Rosindole in der Regel rot gefärbt sind. Verff. haben die Mono- und Diketolbildung mit α -Methylindol und seinem N-Äthylderivat einerseits, und mit p-Dimethylamidobenzaldehyd und dessen o-Chlorderivat, ferner mit Benzaldehyd und dessen o-Chlor-, o- und m-Nitro-, o- und m-Oxyderivat und schließlich mit Piperonal sowie Benzophenon andererseits durchgeführt. *Bucherer.*

Franz Sachs und Guido Bargellini. Über die Kondensation von Flavindulin mit Methylenverbindungen. (Berl. Berichte **38**, 1742—1745. 6./5. [20./4.] 1905. Berlin.)

Im Anschluß an frühere Versuche von Sachs über die Kondensation von Flavindulin mit Desoxybenzoin haben Verff. nunmehr die Einwirkung weiterer aktiver Methylenverbindungen (Acetessig-, Cyanessig- und Malonester, Benzylcyanid, Malonitril und Acetylaceton) auf den Farbstoff (in Form seines Bromids) untersucht und dabei das Reaktionsschema:



verwirklichen können.

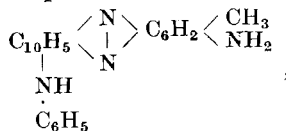
Verff. erhielten hierbei lediglich das p-chinoide Kondensationsprodukt (s. oben), während sie bei ihren früheren Versuchen eine o- und eine p-chinoide Modifikation beobachtet zu haben glauben.

Bucherer.

F. Ullmann und J. S. Ankersmit. Über eine neue Naphtazinsynthese aus o-Aminoazokörpern. (Berl. Berichte **38**, 1811—1822. 6./5. [6./4.] 1905. Berlin.)

Verff. haben das schon bekannte Schema: o-Amido- bzw. o-, p-Diamidoazofarbstoff + Amin \rightarrow Azin erweitert durch die Beobachtung, daß auch β -Naphtol und seine Derivate eine analoge Kondensation eingehen, wobei die entsprechenden, teilweise schon auf anderem Wege erhaltenen Azine (Pheno-, Tolu-, Dinaphtazine usw.) bzw. Isorosinduline entstehen. Bei Verwendung von 2,3- und 2,7-Dioxynaphtalin

erhält man die Oxyderivate der genannten Azinabkömmlinge, da nur 1 Mol. Azofarbstoff mit 1 Mol. Dioxynaphtalin in Reaktion tritt. Als Nebenprodukt wurde bei der Kondensation des Azofarbstoffs Anilindiazo-m-toluylendiamin mit 2,3-Dioxynaphtalin außer dem Oxyazin auch noch das entsprechende Anilidoprodukt,



aufgefunden.

Bucherer.

Arthur Lüttringhaus. Notiz zur Diagnose rein blauer Schwefelfarbstoffe. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 214 ff. 1./5. 1905. Ludwigshafen.)

Die Unterscheidung von Schwefelfarben, die in gleichem Tone färben, ist in vielen Fällen sehr schwierig, besonders dann, wenn schon die für die Schwefelschmelze benutzten Ausgangsmaterialien nahe verwandt sind. Verf. hat mehrere derartige Schwefelfarbstoffe untersucht, von denen die einen sich vom Diphenylamin, die anderen jedoch vom Thiodiphenylamin ableiten. Dabei hat sich gezeigt, daß sich diese beiden Gruppen sehr verschieden verhalten, wenn man die Farbstoffe in ziemlich stark alkalischer Lösung bei 60—70° mit Luft behandelt. Die Abkömmlinge des Diphenylamins erleiden unter diesen Bedingungen eine weitgehende Veränderung, die sich vor allem durch eine erhebliche Abschwächung ihres Färbevermögens zu erkennen gibt, während die Thiodiphenylamin-derivate anscheinend nur eine unwesentliche Veränderung erleiden.

Bucherer.

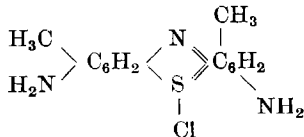
J. Formáneck. Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum der Thiazine und Thiazone. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 238 bis 244. 15./5. und 263 f. 1./6. 1905. Prag.)

Anknüpfend an seine früheren Mitteilungen (s. Ref. diese Z. **19**, 154 [1906]) hat Verf. die Absorptionsspektren einiger von ihm nach dem Thiosulfatverfahren dargestellter Pheno-o- und m-Toluazthioniumchloride untersucht. Seine Ergebnisse sind von großem, bisher noch nicht genug gewürdigtem praktischen Interesse, sowohl im Hinblick auf den engen Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum und Färbung, als auch deshalb, weil eine Prüfung des Absorptionsspektrums zuverlässige Rückschlüsse auf Konstitution und Reinheit der untersuchten Farbstoffe gestattet. So ergibt sich z. B. aus vorliegender Veröffentlichung, daß die Toluthionine sich von den einfachen Thioninen ganz charakteristisch durch die relative Stellung des schwächeren Absorptionstreifens zum Hauptstreifen unterscheiden. Sehr bemerkenswert sind auch die Gesetzmäßigkeiten, die Verf. bezüglich der Wirkung eingeführter Alkylgruppen ermittelt hat. Die Verschiebung des Absorptionstreifens nach dem roten Ende des Spektrums (parallel damit Verschiebung der Färbung vom Violett nach Blaugrün) ist am stärksten beim Eintritt eines Methyls in die Amidogruppe, sie ist wesentlich geringer beim Eintritt des Methyls in die o-Stellung, und es findet im Gegenteil Verschiebung des Streifens nach dem violetten Ende statt beim Eintritt des Methyls in die m-Stellung zur Amid-

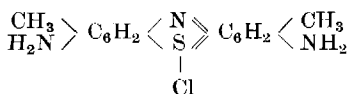
gruppe. Die nachstehende Tabelle gibt einen sehr lehrreichen Überblick über die oben angegebenen Verhältnisse. (Die mit * bezeichneten Werte sind zur Vervollständigung der Übersicht auf Grund der vom Verf. angegebenen Gesetzmäßigkeiten berechnet.)

m-Toluthionin	592,0
Thionin	602,5
o-Toluthionin	604,4
Monomethylthionin	611,4
Monoäthylthionin	612,15
Asymmetrisches Dimethyl-m-toluthionin	627,5
Asymmetrisches Diäthyl-m-toluthionin	630,5
Trimethyl-m-toluthionin	635,8*
Asymmetrisches Dimethyl-thionin	638,0
Asymmetrisches Dimethyl-o-toluthionin	640,0
Diäthylthionin	641,0
Triäthyl-m-toluthionin	641,4*
Asymmetrisches Diäthyl-o-toluthionin	643,2
Tetramethyl-m-toluthionin	646,5*
Trimethylthionin	651,7
Tetraäthyl-m-toluthionin	653,8
Trimethyl-o-toluthionin	654,5
Triäthylthionin	655,9
Triäthyl-o-toluthionin	658,9
Tetramethylthionin	667,5
Tetramethyl-o-toluthionin	671,2
Tetraäthylthionin	673,0
Tetraäthyl-o-toluthionin	677,0

Im 2. Teil seiner Abhandlung beschreibt Verf. eine praktische Anwendung, die er von den Ergebnissen seiner Untersuchung machen konnte, als es sich um die Ermittlung der Konstitution eines Ditoluthionins handelte, das aus p-Toluyldiamin nach der *Lauth*-schen Methode (mittels H_2S) dargestellt worden war. Der Hauptstreifen lag bei 596,9, während ein aus p-Toluyldiaminthsulfonsäure + o-Toluidin hergestelltes Ditoluthionin einen Absorptionsstreifen bei 610,5 erkennen ließ. Auf Grund der in obiger Tabelle angeführten Zahlenwerte ist anzunehmen, daß das erstgenannte Thionin (596,9) ein m-, o-Ditoluthionin (I), sein Isomeres (610,5) ein o, o-Ditoluthionin (II) ist.



I.



II.

Bucherer.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen. (Nr. 167 640. Kl. 22a. Vom 22./10. 1903 ab. *Leopold Cassella & Co., G. m. b. H.* in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitro-o-diazo-p-acetamidophenol mit Amidonaphtol- oder Dioxynaphtalinsulfosäure, insbesondere 2, 8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 2, 3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1, 8-Amidonaphtol-4-sulfo-

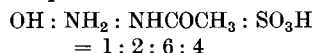
säure, 1, 8-Amidonaphtol-3, 6-disulfosäure, 1, 8-Amidonaphtol-2, 4-disulfosäure, 1, 8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1, 8-Dioxynaphtalin-3, 6-disulfosäure kombiniert. —

Die Farbstoffe färben Wolle in blauen Tönen, die durch Nachchromieren grünstichiger und hervorragend wasch-, walk- und lichtecht werden. Sie egalisieren vorzüglich. Von analogen Farbstoffen aus o-Nitro-o-amido-p-kresol und o-Nitro-o-amido-p-chlorphenol unterscheiden sie sich durch ihre lebhafteren Töne und ihr Egalisierungsvermögen.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen. (Nr. 167 257. Kl. 22a. Vom 8./7. 1903 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß Acetyldiamidophenolsulfosäure



diazotiert und mit folgenden Komponenten verbunden wird: β -Naphtol, Resorcin, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2, 3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Reduktion des Acetylderivats der Nitroamidophenolsulfosäure ($\text{OH} : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 6 : 4$) erhalten. Die Farbstoffe haben ähnliche Eigenschaften wie die nach Patent 156 564, sie färben Wolle bräunlichgelb bis braunrot und rotviolett, beim Nachchromieren erhält man bordeauxrote bis grünschwarze und dunkelblaue Töne. Das Egalisierungsvermögen der Farbstoffe ist wesentlich besser als das der analogen aus o-Amidophenol-, o-Amidokresol- und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen. (Nr. 167 258. Kl. 22a. Vom 4./8. 1903 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen durch Kombination der Diazoverbindung der p-Acetylalkylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure mit folgenden Komponenten: Resorcin, β -Naphtol, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Sulfonieren, Nitrieren und Reduzieren des Acetylalkyl-p-amidophenols erhalten. Die Farbstoffe besitzen lebhafte Nuancen, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheit. Sie färben Wolle direkt rotviolett bis braun. Beim Nachchromieren werden dunkelrote bis grünblaue und grünschwarze Nuancen erhalten. Das Egalisierungsvermögen ist wesentlich besser als das der analogen Farbstoffe aus o-Amidophenol-, o-Amidokresol- und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe. (Nr. 167 203. Kl. 22a. Vom 27./11. 1903 ab. *Kalle & Co. A.-G.* in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß

man die Diazoverbindungen der o-Amidophenol-derivate mit der 1-Naphtol-2-sulfosäure versetzt. —

Während die 1-Naphtol-2-sulfosäure bisher nicht zur Darstellung brauchbarer Farbstoffe verwendet worden war, liefern die vorliegenden Produkte beim Nachchromieren auf der Faser Färbungen von ganz hervorragender Echtheit, die der stärksten Wäsche und Walke widerstehen und mit vorhandene weiße Wolle gar nicht und weiße Baumwolle kaum anfärben. Die Nuance schwankt je nach der Diazoverbindung von einem rotstichigen bis zu einem grünstichigen Schwarz. Der Farbstoff aus diazotiertem p-Chlor-o-amidophenol färbt Wolle orangebraun, beim Nachchromieren grünschwartz, der aus Nitroamidophenol färbt Wolle etwas röter, der aus Pikraminsäure braunschwarz, der aus o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure violett-schwarz.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffs. (Nr. 167 333. Kl. 22a. Vom 5./2. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs aus o-Amidophenol und Chromotropsäure, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Amidophenols in stark ätzalkalischer Lösung auf Chromotropsäure einwirken läßt. —

Während diazotiertes o-Amidophenol mit den meisten anderen Komponenten nur unter Auftreten von Nebenreaktionen reagiert, verläuft die vorliegende Farbstoffbildung in stark ätzalkalischer Lösung glatt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade fuchsinrot, auf Chrombeize bzw. beim Nachchromieren werden echte blaue Töne erhalten.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs. (Nr. 167 143. Kl. 22a. Vom 4./11. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure kombiniert. —

Der erhaltene Farbstoff liefert auf chromgebeizter Wolle blauschwarze Töne von schöner Nuance und bemerkenswerter Echtheit. Bei den ähnlichen Farbstoffen des franz. Patents 300 275 handelt es sich um Kombinationsprodukte aus o-Amidophenol und 1,8-Amidonaphtolderivaten, die außerdem keine Beizenfarbstoffe sind, sondern nur zur Erhöhung der Lichtechtheit mit Kupfersalzen nachbehandelt werden.

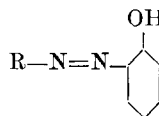
Karsten.

Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Disazofarbstoffen aus Diorthoamidophenolen und Metallsalzen. (Nr. 167 561. Kl. 8m. Vom 11./11. 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

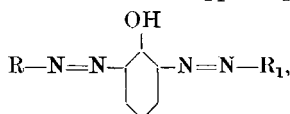
Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung echter Farben auf Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß man Disazofarbstoffe aus diazotierten Diorthoamidophenolen auf die Faser auffärbt und dieselben durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in echte Lacke überführt oder sie auf der mit Metallsalzen

vorgebeizten Faser auffärbt oder schließlich im Druckwege mit Hilfe von Metallsalzen fixiert. —

Von den Monoazofarbstoffen, welche die Atomgruppierung



enthalten, (Patent 78 409), war bekannt, daß sie auf Metallbeizen Färbungen von hoher Echtheit gegen Licht, Wäsche und Walke ergeben. Die vorliegenden Farbstoffe, welche die Gruppierung



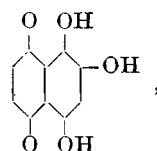
also zwei in o-Stellung zum Phenolhydroxyl befindliche Azogruppen enthalten, besitzen nun nicht nur die gleichen Eigenschaften wie die vorerwähnten, sondern durch die Behandlung mit Metallsalzen entstehen Lacke von einer bisher auf dem Gebiete der Azofarbstoffe unbekannten Echtheit. Sie sind vollkommen wasser- und säurekochecht, halten also den Pottingprozeß, sowie das Überfärben im sauren Bade aus, was bei den Farbstoffen nach Patent 78 409 nicht der Fall ist. Besonders wertvoll sind die Disazofarbstoffe mit Naphtolen und ihren Sulfosäuren.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe. (Nr. 167 641. Kl. 22b. Vom 23./3. 1905 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe, darin bestehend, daß man Naphtazarin in wässriger Lösung mit mehr als 2 Mol. Natronlauge, zweckmäßig unter Einleiten von Luft, erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in eine fuchsinrote übergegangen ist, mit Säuren fällt und das erhaltene Produkt eventuell noch mit Bisulfit behandelt. —

Während mit geringeren Mengen von Natronlauge ein schwer lösliches Produkt entsteht, bildet sich nach vorliegendem Verfahren ein leicht löslicher Farbstoff, wahrscheinlich das Naphtopurpurin, von der Formel



der Wolle in essigsauerm Bade orangerot färbt, durch Nachchromieren rotstichige schwarze Nuancen liefert, mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt ein sehr echtes sattes Schwarz ergibt und durch Behandeln mit Bisulfit in eine zu Druckzwecken besonders geeignete Verbindung übergeführt werden kann.

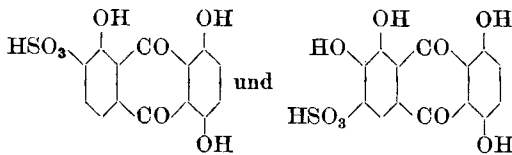
Karsten.

Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe. (Nr. 166 433. Kl. 22b. Vom 24./9. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grüner

Farbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man gemäß dem Verfahren des Patents 86 150 und seiner Zusätze 91 149 und 91 150 die durch Sulfieren bei Gegenwart von Borsäure erhältlichen Sulfosäuren des 1, 4, 5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux mit primären Arylaminen kondensiert. —

Die nach Patent 165 860 erhältlichen Ausgangsmaterialien, denen wahrscheinlich die Formeln



zukommen, ergeben bei der Kondensation grüne, direkt zum Färben und Drucken geeignete Farbstoffe, da die Sulfogruppe erhalten bleibt. Sie sind mit den Farbstoffen isomer, die beim Sulfonieren der entsprechenden Kondensationsprodukte mit den nicht sulfonierten Polyoxyanthrachinonen entstehen und die Sulfogruppe im Arylidorest enthalten. Die neuen Farbstoffe haben etwas gelbstichigere Nuancen, und ihre Chromlacke auf Baumwolle sind seifenechter. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von α,β -Nitromethoxyanthrachinonen. (Nr. 167 699. Kl. 12q. Vom 8./11. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α,β -Nitromethoxyanthrachinonen, darin bestehend, daß man α,β -Dinitroanthrachinone mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge Alkalimethylat erhitzt. —

Von den bei der Nitrierung von Anthrachinon entstehenden isomeren Dinitroanthrachinonen, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen, verhalten sich die α,β -Derivate gegen Alkalimethylat ganz anders als die α,α -Derivate (die β,β -Derivate kommen ihrer geringen Menge wegen nicht in Betracht), indem nämlich bei den α,α -Derivaten nur beide Nitrogruppen gleichzeitig ausgetauscht werden können, bei den α,β -Derivaten dagegen die β -Gruppe zuerst ausgetauscht wird. Die neuen Körper sollen zur Darstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten dienen. Sie sind im Gegensatz zu den Dinitroanthrachinonen leicht in konz. Schwefelsäure löslich und haben großes Kristallisationsvermögen. Sie lassen sich zu den entsprechenden Amidverbindungen reduzieren. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen. (Nr. 167 410. Kl. 12o. Vom 20./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen, darin bestehend, daß man die Urethane der Aminoanthrachinone nitrirt. —

Während Aminoanthrachinone selbst sich nicht glatt nitrirten lassen, und bei der Nitrierung ihrer Acylverbindungen nur p-Nitroderivate entstehen, bilden sich bei der Nitrierung der Urethane der Aminoanthrachinone o-Nitroderivate teils ausschließlich (bei β -Aminoanthrachinon), teils in erheblichen Mengen neben dem p-Derivat (bei α -

Aminoanthrachinon). Die entstehenden Isomeren lassen sich durch Kristallisation trennen, ebenso die durch Reduktion erhältlichen bisher unbekannten o-Diaminverbindungen der Anthrachinonreihe, die zur Darstellung weiterer Derivate sehr geeignet sind, indem sie sich z. B. mit o-Diketonen zu Azinen kondensieren lassen. Die als Ausgangsmaterial dienenden Urethane entstehen durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Aminoanthrachinone oder durch Einwirkung von Phosgen auf die letzteren und Behandlung der erhaltenen Carbonylchloride mit Alkohol. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrachin. (Nr. 167 743. Kl. 12q. Vom 19./8. 1904 ab. R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrachin, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor auf in siedender, verdünnter Schwefelsäure vom Siedepunkt 140° suspendiertes Anthrachin einwirken läßt. —

Bisher konnte Anthrachin nur in Eisessiglösung oder Essigsäuresuspension chloriert werden, während in rein wässriger Suspension nur minimale Mengen von Chlor eintraten. Bei vorliegendem Verfahren, bei dem die Schwefelsäure nur zur Erhöhung des Siedepunkts dient, entstehen dagegen glatt, je nach der angewendeten Menge Chlor, das p-Mono- oder das p-Dichlorderivat. Die Produkte liefern durch Kondensation mit aromatischen Aminen schöne reinblaue Farbstoffe. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo. (Nr. 167 830. Kl. 22e. Vom 5./3. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo, darin bestehend, daß man trockenen, in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendierten Indigo oder trockene Indigosalze mit Chlor, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck, unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, behandelt. —

Nach vorliegendem Verfahren gelingt die Chlorierung, während frühere Angaben, nach denen Chlor auf trockenen Indigo nicht einwirken, dagegen mittels verdichteten Chlors bei Abwesenheit von Wasser 1 oder 2 Wasserstoffatome durch Chlor sollten ersetzt werden können, sich nicht bestätigt haben. Je nach dem Grade der Chlorierung färbt das Produkt in um so röteren und leuchtenderen Tönen. Bei einem Chlorgehalt, der dem des Dichlorindigos entspricht, ist die Färbung sehr ähnlich der des synthetischen Dichlorindigos aus m-Chlornitrobenzaldehyd. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin. (Nr. 167 698. Kl. 12q. Vom 25./11. 1903 ab. A. Wohl in Langfuhr bei Danzig und Dr. O. Blank in Berlin.)

Patentanspruch: Darstellung von Phenylglycin bzw. seiner Alkali- oder Erdalkalisalze durch Behandlung von chloressigsäuren Salzen mit überschüssigen Anilin, darin bestehend, daß man diese Verbindungen bei Gegenwart eines in Wasser schwer löslichen Erdalkalis, wie Kalk oder Magnesia, aufeinander einwirken läßt, so daß ein erheblicher Über-

schuß des basischen Mittels außer Anilin in gelöster Form vermieden wird. —

Während in anderen Fällen der Kalkzusatz die Ausbeute beeinträchtigt, indem die Chloressigsäure verseift wird, ehe sie in Reaktion treten kann (z. B. mit p-Nitranilin), verläuft die vorliegende Reaktion glatt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe. (Nr. 167 770. Kl. 22e. Vom 26./5. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 167 159 vom 14./3. 1903.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der im Hauptpatent genannten Toluchinoline und Toluchinaldine die entsprechenden Methoxy- oder Äthoxychinoline (-chinaldine) verwendet. —

Näher beschrieben ist die Darstellung von p-Toluchinaldin-p-methoxychinolincyaninäthyljodid und p-Methoxychinaldin-p-toluchinolincyaninäthyljodid. Die Vorzüge der neuen Farbstoffe sind folgende:

a) gegenüber dem Lepidincyanin:

1. Die Gesamtempfindlichkeit der Platten wird durch die neuen Farbstoffe nicht herabgedrückt. —
2. Die neuen Farbstoffe erzeugen keinen Schleier. —
3. Die neuen Farbstoffe geben ein kontinuierliches, im Grün nicht unterbrochenes Sensibilisierungsband. —
4. Die mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten sind haltbar.

b) gegenüber dem Chinaldinchinolincyanin:

Die neuen Farbstoffe verleihen den Platten eine größere Empfindlichkeit für Rot, was für die Praxis von großer Bedeutung ist. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung gelber bis orange gelber Schwefelfarbstoffe. (Nr. 167 820. Kl. 22d. Vom 19./7. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis orange gelber Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Gemenge von Diformyl-m-toluyldiamin und p-Phenylendiamin mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt. —

Das Resultat der Bildung orange gelber bis gelber Baumwollfarbstoffe war nicht zu erwarten, da p-Phenylendiamin für sich allein grünscharze Farbstoffe liefert. Auch aus der Bildung gelber Farbstoffe mittels m-Toluyldiamin konnte ein Schluß nicht gezogen werden, da letzteres eine Methylgruppe enthält, die für die Farbstoffbildung wesentlich sein kann, dem p-Phenylendiamin aber fehlt. Durch Änderung der Mengenverhältnisse und der Temperaturen können die Nuancen variiert werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen. (Nr. 167 429. Kl. 22d. Vom 21./10. 1904 ab. Firma K. Oehler in Offenbach a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Gemische aus Methylendiresorcin oder dessen alkalilunlöslichen Polymerisationsprodukten und den

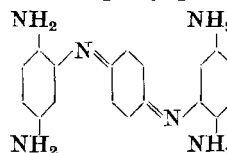
Diamino- oder Dinitrokörpern der Benzolreihe mit Schwefelnatrium und Schwefel verschmilzt. —

Die bisher bekannten Schwefelfarbstoffe aus m-disubstituierten Aminen und Phenolen der Benzolreihe besitzen nur geringe Intensität. Der vorliegende Farbstoff dagegen ist äußerst intensiv und gibt rötlichbraune Färbungen mit schönem Überschein und von vorzüglichen Echtheitseigenschaften. Der Farbstoff scheint einheitlich zu sein. Von den nach Patent 135 335 erhältlichen Farbstoffen unterscheidet er sich dadurch, daß dort von Methylenkörpern ausgegangen wird, deren Methylengruppe direkt an Stickstoff gebunden ist, der hier in der Methylenverbindung überhaupt fehlt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung schwarzer Sulfinfarbstoffe. (Nr. 167 769. Kl. 22d. Vom 21./1. 1905 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grünscharzer Sulfinfarbstoffe, darin bestehend, daß man Tetraaminodiphenyl-p-azophenylene bzw. Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin entweder mit Schwefel allein erhitzt und die Reaktionsprodukte durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelalkalilösung in lösliche Farbstoffe überführt oder mit Polysulfiden erhitzt. —

Das Tetraaminodiphenyl-p-azophenylene



wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin durch Einleiten von Luft erhalten. Es liefert ebenso wie das durch Reduktion daraus entstehende Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin im vorliegenden Verfahren einen grünscharzen Farbstoff von hervorragender Intensität und Echtheit, der sich von dem aus einem anderen Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins (mittels Chlorat unter Zusatz von Kupfersalzen, Patent 135 562), der nur ein rötliches Graubraun darstellt, wesentlich unterscheidet. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung echter Farblacke. (Nr. 167 468. Kl. 22f. Vom 22./7. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotierten Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe und o-Nitrophenol nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. —

Näher beschrieben sind die Lacke der Farbstoffe aus Sulfanilsäure (Tonerdebarytlack orange, gemischter Tonerde- und Barytlack lebhaft gelbrot, Kalklack rot) und 2, 6-Naphtylaminsulfosäure (Barytlack gelbrot). Die Lacke besitzen große Deckkraft und gute Lichtechtheit. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken. (Nr. 167 497. Kl. 22f. Vom 17./6. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man

die Monoazofarbstoffe aus diazotiertem o-Anisidin oder o-Toluidin einerseits und der 1-Naphtol-5-sulfosäure andererseits nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. —

Die Farbstoffe liefern wertvolle rote Farblacke

von großer Lichtechtheit, während die analogen Kombinationen mit anderen Naphtolsulfosäuren, sowie die Kombinationen der 1-Naphtol-5-sulfosäure mit ähnlichen Diazoverbindungen, z. B. denen des p-Anisidins, p- und m-Toluidins, Anilins usw., nur lichtunechte Farblacke liefern. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Der Außenhandel Italiens gestaltete sich im Jahre 1905, verglichen mit 1904, wie folgt:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1905	1904	1905	1904
	Wert in 1000 Lire			
Rohstoffe . .	822 740	783 806	252 846	255 886
Halbfabrikate	428 148	398 568	618 629	551 699
Fabrikate . .	463 999	418 960	417 264	408 482
Nahrungsmtl.	363 493	312 401	418 629	381 153
zusammen	2 078 380	1 913 735	1 707 368	1 597 220
außerdem				
Edelmetalle .	169 570	44 531	8 252	9 710

In einzelnen Warengattungen erreichte die Ein- und Ausfuhr der Jahre 1905 und 1904 die folgenden Wertziffern:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1905	1904	1905	1904
	Wert in Mill. Lire			
Chemische Erzeugnisse, Apothekerwaren, Harze u. Parfümerien . .	77,2	76,3	55,6	53,0
Farben, Farb- u. Gerbstoffe	34,8	35,3	7,4	7,4
Baumwolle und Baumwollenwaren	272,4	255,7	119,5	117,7
Seide und Seidenwaren	231,8	200,4	612,1	538,1
Erze, Metalle u. Metallwaren	308,0	281,9	48,5	43,7
Steine, Erden, Geschirre, Glas und Kristall . .	229,0	206,3	87,9	91,0

Im nachstehenden ist die Ein- und Ausfuhr Italiens in wichtigen Waren während des Jahres 1905 der Menge nach angegeben; die entsprechenden Zahlen für 1904 sind in Klammern beigelegt:

Einfuhr: Wein in Fässern 21 944 hl (63 555). — Bier in Fässern 86 050 hl (75 358). — Branntwein in Fässern, unvermischt 2 508 hl (2933). — Olivenöl 140 359 dz (125 757). — Schwere Mineralöle 314 943 dz (281 354). — Petroleum 664 926 dz (692 333). — Flüchtige Öle und Essenzen 76 333 kg (75 598). — Zucker 51 037 dz (22 357). — Pottasche und kaustische Soda, nicht gereinigt 169 306 dz (141 512). — Natriumbicarbonat und andere Carbonate 311 118 dz (299 723). — Salpetersaures Natrium und Kalium 472 062 dz (328 960). — Schwefelsaure Salze 543 170 dz (623 452). — Festes Paraffin 89 197 dz (87 049). — Gummi und Harze 151 923 dz (177 273). — Hölzer, Wurzeln und dgl. zum Gerben und Färben 449 926 dz (552 883). — Indigo 5352 dz (4614). — Trockene Teerfarben 40 820 dz (36 574). — Zellulose 349 694 dz (320 259). — Eisenerz und Eisenkies 38 265 t (30 286). — Bruchseisen, Hammerschlag, Feilspäne 2 763 256 dz (2 463 592). — Gußeisen in Blöcken 1 360 768 dz (1 491 304). — Rohes

Schmiedeeisen und Stahl in Blöcken 241 651 dz (233 241). — Eisen und Stahl, gewalzt usw., gezogener Draht 646 102 dz (538 746). — Kupfer, Messing, Bronze in Blöcken usw. 137 949 dz (114 921). — Blei in Blöcken usw. 67 642 dz (45 408). — Zink in Blöcken usw. 59 965 dz (52 017). — Zinkblech 44 516 dz (39 272). — Mineralphosphat 240 144 t (217 162). — Steinkohlen und Koks 6 437 539 t (5 904 578). — Fette aller Art 273 450 dz (250 936). — Roher Kautschuk 7669 dz (6688).

Ausfuhr: Wein in Fässern 889 631 hl (1 125 509). — Olivenöl 354 759 dz (483 001). — Pomeranzenöl 586 103 kg (643 963). — Weinstein 177 434 dz (163 717). — Zündhölzer 33 549 dz (32 644). — Orangen- und Limonensaft 20 527 dz (31 985). — Süßholzsatz 14 941 dz (13 567). — Sumach, roh 147 513 dz (136 297). — Sumach, gemahlen 225 207 dz (233 875). — Holzkohlen 29 414 t (40 389). — Eisenerz 11 358 t (2577). — Zinkerz 117 810 t (126 393). — Blei in Blöcken und Bruchblei 9 758 dz (19 536). — Schwefel, roh und raffiniert 3 811 284 dz (4 370 666). — Roher Marmor 132 765 t (131 087). — Marmor und Alabaster, bearbeitet 942 949 dz (829 108). (Statistica del Commercio speciale di Importazione e di Esportazione.)

Wth.

Außenhandel Bulgariens im Jahre 1905. Die Einfuhr nach Bulgarien erreichte 1905 einen Wert von 122 249 938 Fcs. gegen 129 689 577 Fcs. im Jahre 1904. Die Einfuhr des verflossenen Jahres (und des Jahres 1904) betraf u. a. folgende Warengruppen nach dem Werte in Fcs.: Dünger und Abfälle 366 340 (264 101); Brennmaterial 1 305 441 (1 122 239); Chemische Erzeugnisse 1 332 003 (1 269 830); Gerb- und Farbstoffe, Farben und Firnisse 1 818 123 (1 919 315); Harze, Mineralöle und Klebstoffe 3 577 935 (4 540 363); Öle, Fette, Wachs und Erzeugnisse daraus 4 324 406 (4 985 022); Drogeriewaren und Medikamente 576 686 (724 711); Parfümerien 242 366 (255 430); Steine, Ton, Glas und Erzeugnisse daraus 3 139 664 (2 640 044); Metalle und Produkte der Metallindustrie 10 677 225 (10 884 036); Stoffe und Erzeugnisse der Papierindustrie 3 013 105 (2 901 238); Kautschuk, Gutta-percha und Erzeugnisse daraus 904 579 (568 393). — Die Ausfuhr aus Bulgarien stellte im Jahre 1905 einen Wert von 147 960 688 Fcs. gegen 157 618 914 Fcs. im Jahre 1904 dar. Von den einzelnen Warengruppen, die meist landwirtschaftliche Produkte u. a. betreffen, sei hier nur erwähnt Rosenöl mit 3 712 388 (2 741 038) Fcs. (Nach Bulgar. Staatszeitung.)

Bergbau in Frankreich und Algerien. Nach der kürzlich veröffentlichten französischen Bergbaustatistik für das Jahr 1904 stellte sich die Gewinnung von mineralischen Brennstoffen, Erzen usw. in