

sung genügen schon 10—20 ccm zu der beschriebenen Untersuchung. Aus einer Lösung, welche 0,5% oder mehr p-Phenylendiamin enthält, läßt sich das schwerlösliche p-Phenylendiaminsulfat durch Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure ausfällen.

Die angeführten Reaktionen reichen zur sicheren Erkennung des p-Phenylendiamins vollständig aus. Wie man seine Oxydationsfarbe (Bandrowskis Base) auf gefärbtem Haar nachzuweisen vermag, wurde bereits früher⁶⁾ angegeben.

Ich habe bisher die Frage offen gelassen, welches Mittel wohl an Stelle des als Kosmetikum entschieden zu beanstandenden p-Phenylendiamins zum künstlichen Färben lebenden menschlichen Haares dienen kann? Da für ein derartiges Präparat nun einmal ein entschiedenes Bedürfnis vorliegt, so ist es Sache des Chemikers, wenn er durch seine Untersuchungen nicht nur einreißen, sondern auch aufbauen will, einen Ersatz vorzuschlagen. Die Frage nach einem zweckmäßigen, hygienisch einwandfreien Färbemittel ließ sich indessen nur unter Mitarbeit eines Mediziners beantworten. Im Verein mit Dr. E. Tomaszewski, Vorsteher der hiesigen dermatologischen Universitätsklinik, habe ich die Aufgabe zu lösen versucht⁷⁾.

Wir haben zunächst eine Anzahl verschiedener aromatischer Basen, welche geeignete Oxydationsfarben liefern, am Menschen geprüft, in der Erwartung, daß nicht alle diese Basen hautreizend wirken würden. Diese Erwartung täuschte indessen.

Die Versuche wurden so angestellt, daß auf der Beugeseite des Vorderarmes eine Hautpartie mit Seifenspiritus gereinigt, dann mit 2%iger Sodaauslösung abgespült und sorgfältig abgetrocknet wurde. Das zu prüfende Mittel wurde nun als 1—2%ige Lösung teils aufgespritzt, teils als feuchter Verband für 5—6 Stunden appliziert.

Obwohl verschiedene Basen zur Untersuchung gelangten, stellte sich in jeder Versuchsreihe bei einem erheblichen Prozentsatz der mit der Lösung behandelten Individuen eine leichte Dermatitis ein, zuweilen sofort, nicht selten erst nach längerer Zeit (8—10 Tagen). Es kann somit als erwiesen gelten, daß die von uns oder schon von anderer Seite untersuchten Basen, nämlich das p-Aminophenol,

Metol, p-Aminodiphenylamin, p-Aminophenyltolylamin, 1,2-Naphtylendiamin — wenn auch nicht in dem Maße wie das p-Phenylendiamin — doch sämtlich mehr oder weniger hautreizende Eigenschaften besitzen, und es scheint hiernach, daß von der Verwendung rein basischer Substanzen, um zu einem von jenem Übelstand freien Haarfärbemittel zu gelangen, überhaupt Abstand zu nehmen ist.

Es lag nun der Gedanke nahe, mit Aminosulfosäuren Versuche anzustellen. So wie innerlich giftig wirkende Substanzen durch Sulfurierung entgiftet werden, so war es auch denkbar, daß die hautreizende Wirkung organischer Basen durch Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül verschwand.

Der Versuch hat diesen Gedanken bestätigt. 1,2-Naphtylendiaminmonosulfosäure wurde in zwei-prozentiger Lösung an 25 Individuen, p-Aminophenyltolylaminsulfosäure an 30 Individuen in der oben beschriebenen Weise geprüft, ohne daß sich in einem einzigen Falle trotz längerer Beobachtungszeit (14 Tage) auch nur Andeutungen einer Dermatitis zeigten.

Nachdem diese Erkenntnis, welche auch für andere Sulfosäuren günstige Rückschlüsse gestattete, gewonnen war, machte ich in der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure und o-Aminophenolsulfosäure zur Haarfärbung geeignete Substanzen ausfindig. In Mischung liefern sie — mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd — Oxydationsfarben auf dem Haare, welche sowohl hinsichtlich der Echtheit der Färbung wie hinsichtlich der Nuance nichts zu wünschen übrig lassen; sie sind ungiftig und ohne hautreizende Eigenschaft, wie auf Grund einer ausgedehnten Versuchsreihe, die von E. Tomaszewski in der Universitätspoliklinik für Hautkrankheiten an 96 Personen anstellt worden ist, mit Sicherheit angenommen werden darf.

Eine Mischung der in Wasser gelösten Natriumsalze der genannten beiden Sulfosäuren wird von der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin unter dem geschützten Namen „Eugatol“ in den Handel gebracht. Das Eugatol kann als ein hygienisch einwandfreies Haarfärbemittel an Stelle der p-Phenylendiaminlösungen empfohlen werden.

Referate.

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

Heise. Die Schlagwetterfrage auf dem Internationalen Kongreß für Berg- und Hüttenwesen in Brüssel. (Glückauf 1905, 1599—1601.)

Verf. referiert über einen von Watteyne und Stassart gehaltenen Vortrag über Sicherheits-sprengstoffe und Sicherheitslampen, aus welchem das die Sicherheitssprengstoffe Betreffende kurz wiedergegeben sei: In Belgien ließ man bis zur Errichtung der amtlichen Versuchsstrecke in Frameries bei der Bewertung der Schlagwettersicherheit

einerseits sich von der Höhe der Detonationstemperatur und andererseits von praktischen Versuchen, die auf anderen Strecken gemacht waren, leiten. Nach Fertigstellung der amtlichen Versuchsstrecke zeigte sich aber bald, daß eine Bewertung nach der rechnungsmäßigen Höhe der Detonationstemperatur mehr oder weniger willkürlich war und mit dem auf der Versuchsstrecke ermittelten Grade der Schlagwettersicherheit nicht übereinstimmte. Man ließ deshalb fortan nur noch den Schießversuch entscheiden. Hierfür wurde zunächst ermittelt, bei welcher Grubengasbeimischung die Schlagwetter sich am gefährlichsten den Sicherheits-sprengstoffen gegenüber verhielten. Man fand, daß die Zündung des Schlagwettergemisches am leichtesten bei einem Me-

⁶⁾ Diese Z. 18, 1378 (1905).

⁷⁾ Über neue Haarfärbemittel, Münchener medizin. Wochenschr. 53, 359 (1906).

thangehalte von $7\frac{1}{2}$ —8% erfolgte. Verminderte oder vermehrte man den Methangehalt, so waren größere Ladungen für die Zündung des Schlagwettergemisches erforderlich. Es wurde deshalb der Methangehalt für alle Versuche auf 8% festgesetzt. Man nahm dagegen von einer Beimischung von Kohlenstaub Abstand, weil es zweifelhaft ist, ob hierdurch die Gefährlichkeit des Versuchsgemisches weiter erhöht wird, und weil es unmöglich scheint, bei Verwendung von Staub tatsächlich gleichartige Versuchsgemische zu erhalten.

In Belgien wird eine Sprengladung als sicher erst dann angesehen, wenn 10 Schuß eine Zündung des Schlagwettergemisches nicht ergeben haben.

Die Versuche auf Brisanz werden nach den auf dem V. Internationalen Kongresse festgelegten Versuchsbedingungen im Trauzelschen Bleiblock gemacht. Als Vergleichsmaß gilt die Ausbauchung, welche mit 10 g Dynamit mit 75% Nitroglycerin erhalten wird, und es werden hiernach für jeden Sprengstoff die gleichen Gewichtsmengen, die die gleiche Ausbauchung wie 10 g dieses Dynamits liefern würden, errechnet. Ist die Sicherheitsgrenze und die gleichwertige Gewichtsmenge bekannt, so kann man danach für jeden Sprengstoff die Kraft der noch sicheren Grenzladung in Gramm Dynamit ausdrücken. Als Sicherheitssprengstoffe gelten diejenigen, deren schlagwettersichere Grenzladung an Kraft mindestens 175 g Dynamit entsprechen. Da alle Sprengstoffe bei einer gewissen Ladungsgrenze ihre Schlagwettersicherheit verlieren, so ist eine Höchstladung amtlich festgesetzt worden, die nicht überschritten werden darf. Es wird hierfür die auf der Versuchsstrecke ermittelte schlagwettersichere Grenzladung angenommen, indem man jedoch in Rücksicht auf die sichernde Wirkung des für die Grube vorgeschriebenen Besatzes einen Zuschlag von 200 g hinzurechnet. Es wird zum Schluß eine Tabelle angegeben, in der die bisherigen belgischen Sicherheitssprengstoffe, ihre Zusammensetzung, ihre zulässige Höchstladung, die gleichwertige Gewichtsmenge und die Kraft der zulässigen Höchstladung, in Gramm Dynamit ausgedrückt, ersichtlich sind.

Cl.

M. G. Patart. Über zwei Verbindungen des Guanidins (Guanidinitrat und Nitroguanidin). (Mémorial des poudres et salpêtres 13.)

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Guanidinitrats bildet das Guanidinsulfocyanat. Die Herstellung desselben geschieht nach der Methode von Volhard durch 20—30stündiges Erhitzen von Ammoniumsulfocyanat im Ölbad auf 180—190°, bis sich keine Gase mehr entwickeln. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse besteht aus Guanidinsulfocyanat und wird unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt ca. 40% des in Arbeit genommenen Ammoniumsulfocyanats. Der Darstellung von Guanidinitrat aus dem Sulfocyanat liegt die Lehre von Berthollet über die Affinität und gegenseitige Einwirkung von Salzen in ihren Lösungen zugrunde. Bei der Vereinigung von Guanidinsulfocyanat und Ammoniumnitrat in wässriger Lösung bleiben die leicht löslichen Salze (Guanidinsulfocyanat, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfocyanat) gelöst, während das in kaltem Wasser schwerer lösliche Guani-

dinitrat auskristallisiert und auf diese Weise fast in theoretischer Ausbeute erhalten werden kann. Als Nebenprodukt wird Ammoniumsulfocyanat erhalten, welches wiederum zu Guanidinsulfocyanat verarbeitet und zur Darstellung von Guanidinitrat verwertet werden kann.

Guanidinitrat ist ein weißes, in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz.

Durch nitrose Gase erleidet Guanidinitrat bisweilen Rosafärbung; bei Gegenwart von gewissen Eisensalzen färbt sich das Nitrat dunkelrotviolett, ohne scheinbar dadurch seine explosiven Eigenschaften zu verändern. Guanidinitrat wurde mit 3600 kg pro qcm gepreßt und wieder zerkleinert in der Bombe geschossen. Die mit Ladedichten von 0,1—0,35 erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt und in einer anderen Tabelle mit dem errechneten Gasdruck verglichen.

Aus diesen Versuchen errechnet Verf. die Explosionstemperatur von Guanidin zu 929°; er selbst aber ist der Meinung, daß diese Zahl für einen Sprengstoff sehr niedrig liegt, und wünscht, daß sie von anderer Seite kontrolliert werde. — Mit einer Sprengkapsel von 1,5 g Knallquecksilber detoniert Guanidinitrat, selbst fein gepulvert, nicht an freier Luft.

Nitroguanidin wurde nach der Methode von Joussetin (Compt. r. d. Acad. d. sciences 88, 26./5. 1879), welche etwas abgeändert wurde, hergestellt, indem Guanidinitrat in Schwefelsäure von 65,50 Bé. in kleinen Portionen eingetragen wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei das Nitroguanidin ausfällt. Die Ausbeute betrug ca. 60% vom Guanidinitrat. — Nitroguanidin zeigt beim Erhitzen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie Guanidinitrat, brennt jedoch leichter. Dasselbe wurde bei Ladedichten von 0,1—0,3 geschossen. Aus seinen Versuchsdaten errechnet Verf. die Explosionstemperatur zu 907° und trägt gegen diese Zahl ebenfalls Bedenken. — Während Guanidinitrat, wie schon oben erwähnt, mit einer Knallquecksilberkapsel von 1,5 g nicht zur Detonation zu bringen ist, kann man Nitroguanidin mit derselben Kapsel an freier Luft glatt zur Detonation bringen.

Cl.

Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung.

(D. R. P. 171 106. Vom 21./5. 1904 ab.

Robert Möller, Hamburg.)

1. Verwendung von festen und flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Fette und Öle bildenden Fettsäuren und Fettsäureestern zur Abkürzung der Scheidungsdauer des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinfabrikation.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusatzmittel entweder dem Glycerin oder der Nitriersäure vor Beginn der Operation oder dem Nitriergemisch zu einem beliebigen Zeitpunkt oder nach erfolgter Nitrierung zusetzt, und zwar 0,05—0,5 vom Gewicht des verwendeten Glycerins.

Cl.

Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Kohlehydrate. (D. R. P. 172 549. Vom 12./6. 1904. Arthur Hough, Dover.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Kohlehydrate, z. B. Stärke, mittels eines Gemisches von Salpetersäure und

Schwefelsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß während der ganzen Dauer des Nitriervorganges ein Überschuß an Schwefelsäureanhydrid (etwa 2%) aufrecht erhalten wird, zum Zweck der Bindung des beim Nitrieren sich abspaltenden Wassers in statu nascendi und zur Erzielung eines von niederen Nitroverbindungen freien hochnitrierten Produkts.

Cl.

Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose.

(D. R. P. 172 499. Vom 15./3. 1904. James Miln Thomson und William Thomas Thomson, Waltham Abbey [Engl.])

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Nitrierung verwandten Säuren von der nitrierten Zellulose ohne Anwendung von Druck oder dgl. und ohne vorherige Entfernung von Säure unmittelbar durch Wasser verdrängt werden, indem letzteres ruhig auf das Säurebad aufgelassen und die Säure dann unten abgelassen wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die zur Nitrierung verwandten Säuren nach Beendigung der Nitrierung zuerst eine Schwefelsäureschicht, deren spezifisches Gewicht nicht größer als das der Mischung ist, und dann Wasser aufgelassen wird, worauf nach dem Ablassen der Säuren die nitrierte Zellulose gewaschen wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Nitrierzentrifuge bekannter Art.

4. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, bestehend aus einem Gefäß mit durchloctem, doppeltem Boden, das mit Einrichtungen versehen ist, die das Wasser bzw. die Schwefelsäure derart ruhig zuführen, daß eine Vermischung mit den zur Nitrierung verwandten Säuren nicht eintreten kann.

Cl.

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen zum Gebrauch in Schlagwettergruben.

(Franz. Patent Nr. 357 628. Vom 9./9. 1905 ab. Franz Volpert.)

Bei der durch Erhitzen bewirkten Zersetzung von Metallsalzen organischer Säuren, insbesondere der Alkali- und Erdalkalisalze derselben, bildet sich das entsprechende Metallcarbonat neben Wasser und Kohlensäure. Diese Metallcarbonate wirken auf Ammoniaksalze, z. B. auf Ammoniumchlorid in der Wärme derart ein, daß sich das Metallchlorid bildet und Ammoniak und Kohlensäure frei wird. Vollzieht sich die oben angegebene Reaktion bei der Temperatur eines explodierenden Sprengstoffes, so erhält man gute, schlagwetter sichere Sprengstoffe. Patentinhaber mischt nun von diesen angeführten Körpern zwei oder mehrere zusammen und setzt diese Mischung einer Sprengstoffmischung zu; er erhält auf diese Weise vorzügliche Sicherheitssprengstoffe. Als besonders geeignet für diesen Zweck haben sich die Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren insbesondere die Salze der Alkalien oder Erdalkalien mit Ammoniaksalzen erwiesen. Natürlich kann man auch einen Teil der organischen Säuren durch Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Chromate, Bichromate und Permanganate ersetzen und so die Kraft des Sprengstoffs regulieren. Als Beispiel derartiger Sprengstoffe sind angegeben:

Beispiel 1: Als Grundmischung Ammonsalpeter 73 T., Saphran 10 T., Trinitrotoluol 7 T. Zu 90 T. dieser Grundmischung sollen hinzugefügt werden: 3,92 T. Salmiak, und 6,08 T. Kaliumoxalat. Setzt man bei der Grundmischung die Schlagwetter sicherheit gleich 1, so erhöht sich die Schlagwetter sicherheit durch die Zusatzmischung auf 8,33.

Beispiel 2: Grundmischung wie bei Beispiel 1, Zusatzmischung bestehend aus: 3,3 T. Salmiak, 2,6 T. Kaliumoxalat, 4,1 T. Barytsalpeter. Hier steigt die Sicherheit auf 8,5 gegenüber 1 der Grundmischung.

Cl.

Sicherheitssprengstoff auf der Basis der Chlorate oder Perchlorate.

(Belg. Pat. Nr. 189 271. Vom 8./1. 1906. G. Grobert in Vallorbe [Schweiz])

Die Erfindung bezweckt, Sprengstoffe herzustellen, bei denen flüchtige Kohlenwasserstoffe wie Petroleum, Terpentin, Benzin, Benzol als Brennstoff verwendet werden, welche, um die Flüchtigkeit zu verhindern, mit festen tierischen Fetten wie Talg oder Unschlitt usw. gemischt werden, mit denen sie formbare enkaustische Massen bilden, die die Kohlenwasserstoffe binden und deren Verdunstung verhindert.

Derartige enkaustische Massen können z. B. wie nachstehend angegeben zusammengesetzt sein:

1 T. Benzol, 1 T. Talg, oder 2 T. Terpentinöl und 2 T. Talg. Diese Massen sind bei 50° flüssig und werden z. B. mit gepulvertem Kaliumchlorat im Verhältnis von 8—12 T. des Brennstoffs auf 100 T. Kaliumchlorat vermischt. Die Masse ist bei gewöhnlicher Temperatur plastisch und läßt sich bequem in die Bohrlöcher einführen.

Ähnliche Sprengstoffe lassen sich unter Verwendung von Perchloraten, z. B. Ammoniumperchlorat herstellen. Ein Teil des Fettes kann auch durch Harze ersetzt werden, mit Ausnahme von Paraffin, Ceresin oder Vaseline, weil sonst die Sprengstoffe zu weich werden, oder deren Brisanz beeinträchtigt wird.

Cl.

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen.

(Belg. Pat. Nr. 189 236. Vom 6./1. 1906. F. Volpert, Dortmund.)

Erfinder stellt chlorathaltige Sprengstoffe, welche eine große Handhabungssicherheit und Wetter sicherheit besitzen sollen, dadurch her, daß er neben Chlorat Ammoniaksalpeter und zugleich irgend einen flüssigen Amidokohlenwasserstoff verwendet. Auch feste Amidokohlenwasserstoffe können für diesen Zweck verwendet werden wenn man sie vorerst in flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Nitrokohlenwasserstoffen löst. Der Chloratzusatz kann in günstigem Verhältnis zwischen 10—50% schwanken. Die geeignetsten Amidokohlenwasserstoffe sind Anilin, Toluidin, Xylidin, jedoch sind auch die festen Körper wie Diphenylamin, Naphtylamin usw. brauchbar, wenn sie in Nitrotoluol oder Xylol usw. gelöst sind. Als Beispiele derartiger Sprengstoffe sind u. a. angegeben:

1. 28 T. Kaliumchlorat, 54 T. Ammoniaksalpeter, 7 T. Dinitrobenzol, 5 T. Toluidin, 3 T. Holzmehl, 3 T. Ammoniumphosphat; 2. 55 T. Ammoniaksalpeter, 25 T. Kaliumchlorat, 6 T. Dinitronaphtalin, 6 T. Nitroxylol, 0,5 T. Kollodiumwolle, 5,5 T. Xylidin, 2 T. Natriumthiosulfat.

Cl.

Verbesserung bei der Herstellung von Sprengstoffen. (Engl. Pat. Nr. 6361. Vom 25./3. 1905. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., Berlin.)

Das Verfahren bezweckt die Herstellung von Sprengstoffen durch den Ersatz des Nitroglycerins durch Nitrochlorhydrine, besonders durch Mononitrodichlorhydrin und Dinitromonochlorhydrin. Als Beispiele sind angegeben:

1. 92 T. Dinitromonochlorhydrin, 8 T. Kolloidumwolle; 2. 35 T. Dinitromonochlorhydrin, 5 T. Dinitrotoluol, 1 T. Kolloidumwolle, 45 T. Ammoniaksalpeter, 10 T. Natronsalpeter, 4 T. Roggenmehl. *Cl.*

Neuerungen an Sprengstoffen. (Engl. Pat. Nr. 5985. Vom 24./3. 1905. Major C. G. Demetriade in Focani [Rumänien] und C. Joneseu, Chemiker in Galatz [Rumänien] und H. Ch. Williams.)

Der Sprengstoff besteht aus Kaliumchlorat, Mononitrobenzol, Pikrinsäure und fein verteilter Zellulose. Er soll derart hergestellt werden, daß man zunächst die fein verteilte Zellulose mit Kaliumchlorat mischt und diese Mischung mit einer Lösung von Pikrinsäure in Mononitrobenzol übergießt, durchknetet, trocknet und patroniert. Der Sprengstoff hat eine Dichte von ungefähr 2,5 und gefriert noch nicht bei -6° . Er kann mit einer $1-2$ g Knallquecksilberkapsel glatt detoniert werden. *Cl.*

Explosivstoffmischung. (Amer. Pat. Nr. 816 830. Vom 3./4. 1906. M. S. Talbot in Durban [Natal], A. A. Shuter in Natal.)

Sprengstoff bestehend aus: 56 T. Kaliumchlorat, 4 T. Kampfer, 4 T. Rizinusöl, 8 T. gebrannte Umber, 4 T. Mangansuperoxyd und 12 T. Kaliumbichromat. *Cl.*

Sprengstoffmischung. (Amer. Pat. Nr. 815 821. Vom 20./3. 1906. Lelia E. Hathaway in Wellsboro, Pennsylvanien.)

Der Sprengstoff besteht aus Barytsalpeter, Paraffin, Dinitrophenol, Kolloidum, pulverisierter Holzkohle und Paraffinöl. *Cl.*

Zündschnurzünder mit zwei ineinandergesteckten Hülzen, zwischen denen hindurch der Rauch entweichen kann. (D. R. G. M. 276 788. Vom 27./3. 1906. Wilhelm Norres, Gelsenkirchen-Schalke.)

Der Zündschnurzünder ist dadurch gekennzeichnet, daß der Zünder aus zwei ineinandergesteckten Hülzen besteht, die in der Einfaltung mit Wachs oder dgl. gedichtet sind, von welchen die innere über dem Zündhütchen mehrere kleine Öffnungen hat, durch welche der Rauch ausströmen und zwischen den Hülzen entweichen kann. *Cl.*

Sicherheitszünder, bei welchem die in der Zündkammer erzeugten Gase durch eine Drahtsicherung entweichen, ohne daß ein Austreten von Flammen oder Funken möglich ist. (D. R. G. M. 272 325. Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampenfabrik C. Koch, Linden a. d. Ruhr.)

Der Zünder besteht aus einer Papphülse, deren unterster Teil durch eine Auflage versteift ist und die Drahtsicherung in sich birgt. In der Hülse befindet sich ein durchlochstes Hütchen mit dem Zünd-

satz. Der Anreißer ist an seinem äußeren Ende mit einer Handhabe zum Drehen versehen. Die Betätigung erfolgt durch losen Zug am äußeren Drahtende und darauf folgender Drehung nach rechts oder links. *Cl.*

Verfahren zum Laden und Besetzen von Sprengbohrlöchern. (D. R. P. 170 623. Vom 4./5. 1904 ab. Louis Cahuc, Neumarkt.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß nach Einbringen des Sprengstoffs und Besatzes in das Bohrloch das Feststampfen des Besatzes mittels eines Fallgewichts erfolgt, welches derart in einem Schutzmantel auf- und niedergeführt wird, daß es mit der Zündleitung und der Bohrlochwandung nicht in Berührung kommt, somit also einerseits eine Beschädigung der Zündleitung, andererseits eine Funkenbildung, welche vorzeitige Explosionen zur Folge haben könnte, vermieden wird. *Cl.*

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

Kurt Wolff. Der Asphalt. (D. Warenkunde, 1, 91 [1906].)

Der Asphalt ist ein schwarzes, glänzendes, mineralisches Harz von durchschnittlichem spez. Gew. 1,16. Seine Entstehung ist noch nicht vollkommen aufgeklärt, doch scheint er durch Verdunstung, Polymerisation und Oxydation von Erdöl gebildet worden zu sein. Er wird an verschiedenen Stellen der Erde, so in Syrien an den Ufern des Toten Meeres und in Trinidad gefunden, wo der Asphaltsee eine Fläche von 40 ha einnimmt und in einer Schicht von 6 m Mächtigkeit gegen 3 000 000 t Asphalt enthält. Andere Fundorte sind Kuba, in Europa Bechelbronn, Bentheim, Travers. Näher beschrieben wird das Vorkommen des Asphaltes in San Valentino in Italien, das seit etwa 20 Jahren von der Fa. Claasen & Co. ausgebeutet wird. Die Asphaltgruben von San Valentino liegen in den nördlichen Ausläufern der Abruzzen und gehören der Tertiärformation an. Der Träger des Asphalts ist Kalkstein, er enthält etwa 9–12% Bitumen von gummiartiger, zäher Beschaffenheit. Korallen, Fischreste und Haifischzähne, die im Gestein vorkommen, deuten auf animalischen Ursprung des Asphaltes hin. In sechs Gruben wird das Gestein gebrochen und teils zur Fabrikation von Guß- und Stampfasphalt, teils zur Darstellung von Bitumen benutzt. Bei der Gewinnung des Bitumens erhitzt man den Stein in schmiedeeisernen Retorten, wobei man das Mineral gleich zur Feuerung verwendet. Aus 40 t Material von etwa 12% Bitumengehalt schmilzt man nur 1 t heraus. Jährlich werden mehr als 12 000 t bituminöser Kalk gebrochen. Das Vorkommen in San Valentino ist wohl zurzeit das größte bekannte. Beschrieben werden ferner die Anlagen der Deutschen Asphaltgesellschaft in Limmer und Vorwohle in Hannover. Das Vorkommen bei Limmer, soweit es abbauwürdig ist, beschränkt sich auf eine Strecke von 500 × 600 m, die Gesamtmächtigkeit beträgt 11–12 m, der Bitumengehalt des Kalksteins 5–12%, selten 20%. Abgebaut können werden 700 000 t, welche Menge den jetzigen Betrieb 100 Jahre aufrecht erhalten würde. Ein noch größeres Lager besitzt die Gesellschaft am

Waltersberge, wo gegen 3 000 000 t Mineral lagern. Teilweise wird in den Anlagen auch Trinidad-asphalt verarbeitet. Die verschiedenartige Verwendung des Asphaltes ist zu bekannt, um hier näher darauf einzugehen, erwähnt sei nur noch, daß man große Maschinen, die heftigen Erschütterungen ausgesetzt sind, wie z. B. Dampfhämmer, neuerdings auf Asphaltfundamente setzt, die elastisch und widerstandsfähig zugleich sind. Schließlich wird noch die Rentabilität der deutschen Asphaltindustrie mit einigen Worten gestreift, woraus sich ergibt, daß das darin investierte Kapital mit etwa 11% verzinst wird. *Graefe.*

Verfahren zur Verarbeitung von Mineralölen. (Nr. 166 452. Kl. 23b. Vom 24./9. 1904 ab. Dr. Ludwig Landsberg in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verarbeitung von Mineralölen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohmaterial mit Aceton oder Homologen desselben, welche die teer- und asphaltartigen Bestandteile ungelöst lassen, auszieht und nach Abtrennung der letzteren das Lösungsmittel abdestilliert. —

Das Verfahren eignet sich zur Verarbeitung von rohen Mineralölen, die keine oder nur wenig leichte Bestandteile, wie Benzin, Leuchtpetroleum usw. aufweisen, sowie von Schwerölen, Residuen, die nach dem Abdestillieren dieser leichteren Bestandteile aus den rohen Erdölen zurückbleiben. Insbesondere ist das Verfahren zur Behandlung solcher Öle vorteilhaft anwendbar, welche kein oder nur wenig Paraffin enthalten. *Wiegand.*

II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

G. Fendler. Mistelkautschuk. (Dresd. Gummiztg. 20, 181 [1906].)

Verf. berichtet über eine Untersuchung von Kautschuk aus den vor kurzem in Venezuela aufgefundenen *Kautschukmisten* (vgl. Warburg, Tropenpflanzer 1905, 633). Von dem über H_2SO_4 getrockneten Kautschuk sind 82,88% in Petroläther löslich. Aus der Petrolätherlösung sind 52,18% Kautschuksubstanz durch Alkohol ausfällbar, während der Rest Harz ist. Der in Petroläther unlösliche Anteil besteht aus Schmutz und Pflanzenteilen. Aus den Früchten (der großfrüchtigen Art) konnten durch CCl_4 26,37% extrahiert werden, von denen 15,02% ausfällbar waren. Die Früchte enthalten demnach ca. 15% Kautschuksubstanz und ca. 11% Harz. Der Kautschuk kann durch mechanische Behandlung aus den Früchten verhältnismäßig leicht isoliert werden. *Alexander.*

Rud. Ditmar. Über den Harzgehalt einiger Rohkautschuksorten. (Dresd. Gummiztg. 20, 394 [1906].)

Verf. hat den Harzgehalt einer Anzahl verschiedener Rohkautschuksorten bestimmt und berichtet über die Ergebnisse dieser Bestimmungen. Bei dieser Gelegenheit macht Verf. darauf aufmerksam, daß der ermittelte Harzgehalt (d. h. des Gehalt an in Aceton löslichen Anteilen) wesentlich verschieden ist, je nachdem die Probe im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ oder bei 80° im Trockenschrank getrocknet worden ist. So betrug bei Versuchen des Verf. der Harzgehalt einer Probe Para fine (aus Hevea brasiliensis)

nach dem Trocknen im Exsikkator 1,44%, nach dem Trocknen bei 80° 6,83%, während der Harzgehalt einer Probe Ecuador Scraps (aus Castilloa elastica) sogar zwischen 3,12% beim Trocknen im Exsikkator und 30,2% beim Trocknen bei 80° schwankte. Verf. erblickt die Ursache der Differenzen darin, daß bei 80° das Harz schmilzt und einen Teil des Kautschuks unter Bildung einer in Aceton löslichen Kautschukharzquellung abquellt. Im Harzrückstand der bei 80° getrockneten Proben konnte Verf. gequellten Kautschuk nachweisen. Daraus ergibt sich, daß Rohkautschuk für die Analyse niemals im Trockenschrank getrocknet werden darf. Am schnellsten trocknet man im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$.

Alexander.

Rud. Ditmar. Über den Einfluß des Schwefelgehaltes auf die Reißfestigkeit bei der Heißvulkanisation des Parakautschuks. (Dresd. Gummiztg. 20, 394 [1906].)

Verf. beschreibt Versuche zur Ermittlung des Einflusses, den der Schwefelgehalt auf die Reißfestigkeit vulkanisierten Parakautschuks ausübt. Proben von je 10 g gewaschenen, technischen Parakautschuks (Harzgehalt 6,27%, Aschengehalt 0,27%) wurden mit feinstem Schwefelmilch in zwischen 5 und 40% schwankenden Mengen homogen vermischt und in zylindrischen Formen aus Glas 50 Minuten lang bei 145° im Dampf (ca. 4—5 Atmosphären) vulkanisiert. Die Proben wurden dann von den Formen befreit, getrocknet und nach 3 Stunden in einem Dynamometer von Léon Delaloe in Paris zerissen. Der Durchmesser der zylindrischen Proben betrug 17,5 mm. Sie wurden so eingespannt, daß die Höhe des Zylinders 2 cm betrug. Die aus den ermittelten Zahlen gezeichnete Reißkurve (Schwefelgehalt auf der Abszisse, Belastung bis zum Reiß auf der Ordinate) steigt schnell bis zu einem Maximum (bei ca. 20% S) an und fällt dann langsam bei weiter ansteigendem Schwefelgehalte. Die maximale Belastung bis zum Reiß betrug 14,5 kg, die maximale Dehnung 9,7 cm. Aus den Resultaten ergibt sich, daß die Menge des anzuwendenden Schwefels eine wichtige Rolle spielt bei der Herstellung von Gegenständen, welche großen Zerreißwiderstand besitzen sollen. *Alexander.*

Rud. Ditmar. Eine neue Methode der Rohkautschukbestimmung. (Dresd. Gummiztg. 20, 364 [1906].)

Verf. beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Rohkautschuk, die sich im wesentlichen an bekannte Methoden anschließt, sich von diesen aber besonders dadurch unterscheidet, daß das Filtrieren, das bei Kolloiden immer Schwierigkeiten bereitet, vermieden wird. Die Herstellung eines maßgebenden Durchschnittsmusters hält Verf. im Gegensatz zu Henriques (vgl. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1900, Bd. III, S. 221) auch im Laboratoriumsbetriebe für ausführbar. Der Gang der vom Verf. angegebenen Methode ist folgender: 1. Bestimmung der Feuchtigkeit durch Trocknen von ca. 1 g Rohkautschuk aus dem Balleninnern bei 60°. 2. Herstellung einer Durchschnittsprobe aus 4—10 g Rohkautschuk durch zweckentsprechende Behandlung auf einer Versuchswalze. 3. Bestimmung der anorga-

nischen Verunreinigungen durch Veraschung von 1 g des Durchschnittsmusters im Platintiegel. 4. Bestimmung des Harzgehaltes in ca. 4 g der am besten im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrockneten Durchschnittsprobe durch 3—5stündiges Extrahieren mit 130 ccm Aceton im Soxhlet. 5. Quellen von ca. 1 g der entharzten und im Vakuumexsikkator über Paraffin getrockneten Durchschnittsprobe durch Erhitzen mit 10 ccm Benzol auf dem Wasserbade. Es sind ca. 2 Stunden erforderlich, damit eine gleichmäßig dünnflüssige Quellung entsteht. 6. Bestimmung der Summe der organischen und anorganischen Verunreinigungen durch Zentrifugieren der Benzolquellung. Die Benzolquellung wird in die gewogenen und graduieren Gläser einer Zentrifuge gebracht und 10 bis 20 Minuten lang zentrifugiert. Die vollkommen klare Quellung wird abgossen, der Niederschlag mit reinem, warmem Benzol aufgerührt und von neuem zentrifugiert und dies so oft wiederholt, bis der Niederschlag vollkommen rein ist. Dann wird nacheinander mit etwas Aceton und Äther zentrifugiert und schließlich bei 90° getrocknet und gewogen. Die Differenz von 6 und 3 ergibt den Gehalt an organischen Verunreinigungen. Der Reinkautschukgehalt ergibt sich aus der Differenz sämtlicher Bestimmungen von 100; er kann aber auch dadurch bestimmt werden, daß nach dem Zentrifugieren die mit dem Waschbenzol vereinigte Benzolquellung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Paraffin getrocknet und gewogen wird. *Alexander.*

Rudolf Dittmar. Einige theoretische Bemerkungen zur Untersuchungsmethode zur Ermittlung des Reinkautschukgehaltes von Kautschukartikeln nach Jos. Torrey. (Dresd. Gummiztg. 20, 204 [1906].)

Verf. macht darauf aufmerksam, daß die von Torrey (The India Rubber Journal 30, 417) angegebene Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Kautschuk der wissenschaftlichen Grundlage entbehrt. Bei der Einwirkung von HNO_3 auf Kautschuk findet eine komplizierte Aufspaltung des Kautschukmoleküls statt, bei welcher der färbende Körper $C_{10}H_{12}N_2O_6$ nur den kleineren Teil der entstehenden Substanzen ausmacht, während noch Oxalsäure und ein zweiter färbender Körper entsteht. Diese Verbindungen bilden sich bei der Zersetzung durchaus nicht immer in bestimmten Mengenverhältnissen. Bald wird mehr, bald weniger Oxalsäure gebildet, und auch die färbenden Körper sind in ihrer quantitativen Ausbeute von nicht kontrollierbaren Bedingungen abhängig. Die Einwirkung von HNO_3 auf Kautschuk ist viel zu energisch, als daß diese Reaktion für eine quantitative Bestimmungsmethode verwertet werden könnte. Verf., der die Torreyschen Analysenbelege für einen glücklichen Zufall hält, beabsichtigt, den experimentellen Nachweis für die Unzuverlässigkeit der Torreyschen Methode zu erbringen. *Alexander.*

Verfahren zur Gewinnung der Guttapercha und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher. (Nr. 165 997. Kl. 39b. Vom 10./12. 1903 ab. Dr. F. Frank und Dr. E. Markwald in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung der Guttapercha und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit dünnen Lösungen von Ätzalkalien oder normalen kohlensaurigen Alkalien unter mäßigem Druck so lange erhitzt werden, bis die geschmolzene Guttapercha bzw. Balata aus den Holzteilen ausgetreten ist und sich infolge ihres geringen spezifischen Gewichts an der Oberfläche der angewendeten Lauge gesammelt hat, so daß eine Behandlung mit irgendwelchen Lösemitteln für Guttapercha oder Balata entbehrlich gemacht wird. —

Durch das Verfahren wird die Anwendung der üblichen Extraktionsmittel überflüssig, mit denen wegen ihres niedrigen Siedepunktes in tropischen Gegenden schlecht gearbeitet werden konnte. Ferner werden auch die hohen Transportkosten vermieden, die entstanden, wenn man das Material nach Europa transportieren wollte. Besonders wertvoll ist der Umstand, daß bei dem vorliegenden Verfahren die harzigen Stoffe nicht mitgelöst werden. Die Ausbeute ist gut, und das Verfahren hat den Vorzug der Einfachheit der Apparatur und der Billigkeit. *Karsten.*

Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit. (Nr. 166 639. Kl. 39b. Vom 16./3. 1904 ab. Bernard Roux in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk oder das Ebonit in kleine Stückchen oder in Körnerform übergeführt, erforderlichenfalls mit Schwefel versetzt und bei einer Temperatur, die 150 — 200° erreichen kann, und einem Druck, der 100 — 500 Atmosphären und mehr erreichen kann, komprimiert wird. —

Durch die Kompression wird ein anscheinend vollkommen homogener Körper erhalten. Die Formgebung kann entweder schon bei der ersten Kompression erfolgen oder durch eine nochmalige Pressung des zunächst hergestellten Blocks. Bei dem hohen Druck und der Erhitzung wird die Oberfläche der Teilchen durch den Schwefel so erweicht, daß die Teilchen durch den Druck verbunden werden. *Karsten.*

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe. (Nr. 166 360. Kl. 12a. Vom 11./8. 1904 ab. Dr. Josef Farkas in Szomolány [Ung.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe durch unmittelbare Rektifikation der bei der Destillation des rohen Holzessigs gewonnenen und durch Kalkmilch hindurchgeleiteten Holzgeistdämpfe, darin bestehend, daß vor dieser Rektifikation die Dämpfe, ohne gekühlt zu werden, noch mit warmen, starken Alkalilaugen (am besten von 15 — 20° Bé.) und mit Fettsäuren gewaschen werden. —

Gegenüber anderen Verfahren wird die Abkühlung behufs Abscheidung der Öle aus dem verdünnten Holzgeist und die wiederholte Rektifikation vermieden, somit an Brennstoff gespart. Bei anderen Verfahren zur unmittelbaren Rektifikation werden zwar die teerigen Bestandteile, nicht aber Aldehydharze, übelriechende Öle, höhere Alkohole und gemischte Ketone abgeschieden, die durch besondere Operationen entfernt werden mußten. Auch wird nach dem vorliegenden Verfahren ein Holzgeist von höherem Gehalt erhalten. Zweckmäßig wird zuerst in zwei Apparaten mit Natronlauge zur Zurückhaltung der teerigen und schweren Öle, in einem dritten mit geschmolzener Stearinsäure o. dgl. zum Zurückhalten der leichten Öle und in einem vierten Apparat nochmals mit Natronlauge zum Zurückhalten der mitgerissenen Stearinsäure gewaschen.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxyssäure. (Nr. 165 807. Kl. 12o. Vom 22./4. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxyssäure, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite oder die Formaldehydbisulfidverbindungen so lange mit einem Reduktionsmittel behandelt, bis eine Zunahme an Reduktionskraft nicht mehr wahrnehmbar ist. —

Die neuen Produkte besitzen etwa die doppelte Reduktionskraft wie die Ausgangsmaterialien, wie ein Vergleich durch Titration ergibt. Wenn man nach der Reduktion mit Zinkstaub das in Lösung gegangene Zink mit Soda ausfällt, so kann man das Natriumsalz der neuen Säure durch Eindampfen im Vakuum gewinnen. Durch Ausfällen mit Alkohol erhält man es in reinem Zustande.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin. (Nr. 167 637. Kl. 12o. Vom 17./8. 1904 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres in möglichst neutraler Suspension unter Verwendung einer Zinnkathode oder von anderen Kathoden, in diesem Falle unter Zugabe von Zinnpulver oder Zinnsalzen, elektrolytisch reduziert. —

Während unter anderen Bedingungen die elektrolytische Reduktion des Nitroguanidins im Gegensatz zur rein chemischen mangelhaft verläuft, wird nach vorliegendem Verfahren glatt Aminoguanidin erhalten. Auffallend ist dabei, daß die Vermeidung von Säuren erforderlich ist, während deren Gegenwart sonst bei der Verwendung von Zinnkathoden oder unter Zinnsalzzusatz geradezu Bedingung ist.

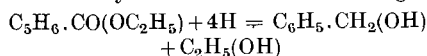
Karsten.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester. (Nr. 166 181. Kl. 12o. Vom 16./7. 1904 ab. Dr. Carl Mettler in München.)

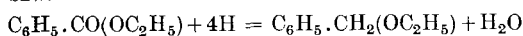
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester, dadurch gekennzeichnet,

daß man diese unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung elektrolytisch reduziert. —

Während bei anderen Verfahren der elektrolytischen Reduktion von Estern die Carboxylgruppe unangegriffen bleibt, wird unter den angegebenen Arbeitsbedingungen beispielsweise aus Benzoesäureäthylester nach den Gleichungen



bzw.



einerseits Benzylalkohol, andererseits Benzyläthyläther erhalten. Ähnlich verhalten sich der Methyl-ester, der Benzylester und der Phenylester. Die Reaktion ist ganz allgemein, insbesondere werden auch im Kern durch Halogen substituierte Ester nur in der Carboxylgruppe angegriffen, das Halogen aber nicht ausgetauscht. Das Mengenverhältnis von Äther und Alkohol ist bei den verschiedenen Verbindungen verschieden. Bei Ausführung der Reduktion in alkalischer Lösung entstehen die Alkohole. Die Äther und die Alkohole können durch Oxydation leicht in Aldehyde übergeführt werden, die für die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen und künstlichem Indigo von Wichtigkeit sind. Die Reduktionsprodukte selbst können z. T. in der Parfümerie verwendet werden.

Karsten.

Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren. (Nr. 167 137. Kl. 12o. Vom 16./1. 1904 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme aus fetten Ölen oder Fetten entstehenden flüchtigen Produkte einem der für die Reindarstellung von Aldehyden, Alkoholen und Säuren bekannten Verfahren unterwirft. —

Die flüchtigen beim Durchblasen von Luft usw. durch die Öle entstehenden Nebenprodukte, über deren Beschaffenheit nur wenig bekannt war, sind bisher meist verbrannt worden. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Feststellung, daß diese Produkte außer Säuren zum großen Teil Alkohole und Aldehyde der Fettreihe, und zwar besonders die sonst schwer zugänglichen Derivate von der Reihe C_6 ab enthalten, neben geringen Mengen von Estern, Kondensationsprodukten der Aldehyde und Metallsalzen der Säuren. Die Siedepunkte liegen auffälligerweise wesentlich über der Behandlungstemperatur. Das Verfahren gestattet die Gewinnung dieser bisher schwer zugänglichen Aldehyde, Alkohole und Säuren. Gewinnung und Trennung erfolgen nach üblichen Methoden. Die Produkte können für pharmazeutische und kosmetische Zwecke, sowie als Ausgangsmaterialien für andere Derivate dienen. Besonders die Alkohole sind von Bedeutung, da sie selbst einen angenehmen Geruch besitzen und angenehm riechende Ester liefern.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren. (Nr. 167 304. Kl. 12o. Vom 26./6. 1902 ab. Verein für

Chemische Industrie in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 161 882 vom 30./3. 1902¹⁾; s. diese Z. 18, 1794 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 161 882 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen nicht mit fertigem Sulfurylchlorid, sondern mit einem gasförmigen Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd behandelt. —

Das Verfahren ergibt dieselben Vorteile hinsichtlich Verbesserung der Ausbeute und Verbilligung wie das Hauptpatent. Es verläuft derart, daß zunächst bei Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit durch die schweflige Säure kleine Mengen organischer Säure frei werden, die als Kontaksubstanz bei der Bildung von Sulfurylchlorid wirken, das dann aus dem Salzgemisch Säureanhydrid frei macht. Dies wirkt wieder katalytisch zur Bildung von Sulfurylchlorid, das weiter freies Anhydrid bildet usw. Die Reaktionswärme wird durch Abkühlung entfernt und das Anhydrid schließlich abdestilliert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol. (Nr. 167 297. Kl. 12o. Vom 20./8. 1903 ab. Firma K. Oehler in Offenbach a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol, darin bestehend, daß man in der Wärme und bei Gegenwart eines Chlorüberträgers Chlor auf p-Chlornitrobenzol einwirken läßt. —

Während Polyhalogennitroderivate der Benzolreihe bisher meist durch Nitrieren von Halogenderivaten dargestellt worden sind, gestattet das vorliegende Verfahren die Ausführung des umgekehrten Weges. Die Reaktion verläuft sehr glatt, was nicht vorauszusehen war, da bei der analogen Bildung der Bromverbindung unter anderen Bedingungen gearbeitet wird, und außerdem bei der energischeren Wirkungsweise des Chlors eine weitergehende Chlorierung entsprechend früheren Beobachtungen zu erwarten war. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen. (Nr. 167 463. Kl. 12q. Vom 20./2. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 167 462 vom 9./1. 1904.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 167 462 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man hier an Stelle von Ammoniak Phthalimidkalium auf die Halogenwasserstoffsäureester der p-Dialkylaminobenzhydrole einwirken läßt und aus dem entstandenen Zwischenprodukt den Säurerest abspaltet. —

Während das Verfahren des Hauptpatents nicht quantitativ verläuft, vielmehr nur bis zu einem Gleichgewichtszustand fortschreitet, indem die Reaktionsprodukte in umgekehrter Richtung aufeinander reagieren, wird bei dem vorliegenden Verfahren die Rückbildung des Ausgangsmaterials vermieden. Aus der intermediär entstehenden Phthalyl-

verbindung wird der Phthalsäurerest, zweckmäßig in ammoniakalischer Lösung, abgespalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Hydroxyderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten. (Nr. 167 211. Kl. 12q. Vom 30./1. 1904 ab. Société Chimique des Usines du Rhone St. Gilliard, P. Monnet & Cartier in St. Fons bei Lyon.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Hydroxyderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Diazoverbindungen mit Kupfersulfat in wässriger Lösung erwärmt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Diazoverbindung in eine (zweckmäßig zum Sieden) erhitzte wässrige Lösung von Kupfersulfat einfließen läßt und gegebenenfalls hierbei die Siedetemperatur aufrecht erhält bzw. Wasserdampf durch die Reaktionsmasse leitet. —

Die Zersetzung verläuft glatt, während sonst bei Diazophenolen der Austausch der Diazogruppe gegen Hydroxyl nur äußerst schwierig erfolgt und auch bei Steigerung der Zersetzungstemperatur (franz. Patent 228 539) und Entfernung des gebildeten Produkts aus dem Bereich der Diazolösung (Patent 95 339) das Verfahren nicht glatt verläuft. Die Einwirkung von Cuprosalzen auf Diazoniumsalze unter Bildung von Phenol ist zwar schon als wahrscheinlich bezeichnet worden, doch war nicht bekannt, daß gerade Kupfersulfat die Darstellung substituierter Phenole erleichtert. Näher beschrieben ist die Bildung von Brenzkatechin, Hydrochinon und o-Kresol aus o-Aminophenol bzw. p-Aminophenol und o-Toluidin. *Karsten.*

Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden. (Nr. 166 600. Kl. 12q. Vom 9./12. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit verd. wässriger Salpetersäure, mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels, in der Wärme behandelt. —

Die Nitrierung verläuft analog der Nitrierung aromatischer Arylsulfoamide (Patente 157 859 und 163 516, s. diese Z. 18, 548 [1905] u. 19, 448 [1906]) derart, daß eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer der beiden Arylsulfoamidogruppen eintritt, gleichgültig, ob beide p-Stellungen frei sind oder nur eine. Isomere Mono- oder Dinitroverbindungen entstehen nicht oder nur in minimalen Mengen. Die Ausgangsmaterialien werden durch Einwirkung von 2 Mol. Arylsulfochlorid auf 1 Mol. m-Diamin in Gegenwart von Soda erhalten. Das Verfahren ist näher beschrieben für Di-p-tolylsulfo-m-phenylen und -toluylendiamin, Diphenylsulfo-m-toluylendiamin, Di-p-tolylsulfo-p-chlor-m-phenylendiamin. *Karsten*

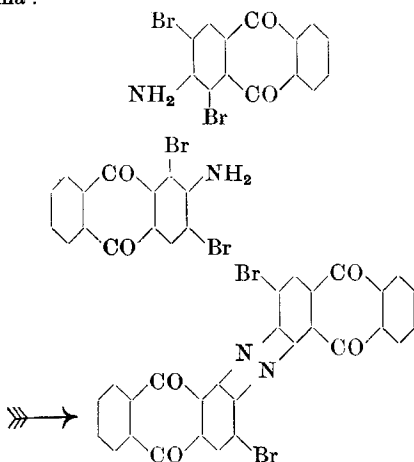
Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Anthracenderivats. (Nr. 167 255. Kl. 12p. Vom 5./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 163 103; s. diese Z. 19, 447 [1906].

zur Überführung in Hydroazine geeigneten Zwischenprodukts, darin bestehend, daß man 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit Kupfersalzen bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen unterhalb 180° erhitzt. —

Das Zwischenprodukt bildet sich nach dem Schema :



wenn man im Verfahren des Patents 158 474 (Darstellung eines Hydroazins aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon) weniger energische Reaktionsbedingungen, z. B. niedrigere Temperatur, anwendet. Das Zwischenprodukt liefert bei der Reaktion Dibromindanthren. Es kann also solches, oder nach Substitution, in die zugehörigen Hydroazine übergeführt werden. Beim Kochen mit Anilin, Chinolin und dgl. geht es leicht in den im Beispiel des Patents 158 474 beschriebenen Farbstoff über. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern. (Nr. 166 748. Kl. 12q. Vom 17./1. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 156 762 vom 8./9. 1903, s. diese Z. 18, 387 [1905].)

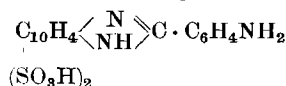
Patentanspruch : Abänderung des durch Patent 156 762 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung des β -Oxyanthrachinonmethyläthers die dort verwendeten Anthrachinon- α -sulfosäuren durch die Anthrachinon- β -monosulfosäure ersetzt. —

Durch Erhitzen mit Methylalkohol und Ätzalkali wird auch hier die Sulfogruppe gegen die Methoxygruppe ausgetauscht. Das Produkt dient zur Darstellung von Farbstoffen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Aminoxyderivaten des Phenylaphtimidazols. (Nr. 167 139. Kl. 12p. Vom 22./11. 1904 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

Patentanspruch : Verfahren zur Darstellung von Aminoxyderivaten des Phenylaphtimidazols, darin bestehend, daß man diejenigen Aminophenylaphtimidazolsulfosäuren mit Ätzalkalien verschmilzt, welche durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds auf o-Naphtylendiaminsulfosäuren, Erwärmen der so gewonnenen Kondensationsprodukte in saurer Lösung und nachfolgende oder gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppe erhalten werden. —

Die Sulfosäuren der allgemeinen Formel



werden überraschenderweise in der Alkalischemelze ohne Spaltung der Imidazolgruppe in Aminoxyderivate übergeführt, die als Zwischenprodukte für die Farbstoffabrikation dienen sollen. Die als Ausgangsmaterial dienenden o-Naphtylendiaminsulfosäuren werden durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf solche Naphtylaminsulfosäuren, bei denen die Azogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt und Reduktion des gebildeten Azofarbstoffs erhalten. Das Verfahren ist an einer Reihe von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Baku. Um ein Bild von der augenblicklichen Lage der **Bakuer Naphtaindustrie** zu gewinnen, erscheint es nicht überflüssig, einen kurzen Rückblick auf das vergangene Jahr zu werfen. Wenn schon im allgemeinen die ganze Industrie in Rußland durch folgenschwere Ereignisse zu leiden hatte, so waren sie für die hiesige Industrie ganz besonders verhängnisvoll.

Durch Schneeüberwehungen verursachte Einstellung des Eisenbahnbetriebes im Januar, Februar, März, Arbeiterstreik im März, offener Bürgerkrieg im August und gleichzeitige Brandschäden, denen mehr als die Hälfte der Bohrwerke zum Opfer fiel, und schließlich der allgemeine politische Streik im Dezember haben die Entwicklung der Industrie in empfindlichster Weise gehemmt. In anschaulicher Weise wird dies durch folgende Zusammenstellungen illustriert.

	1904	1905		
	Naphtage- winnung in Mill. m/Ztr.	Anzahl der exploitierten Bohrlöcher	Naphtage- winnung in Mill. m/Ztr.	Anzahl der exploitiert. Bohrlöcher
Januar ...	7,5	1439	7,4	1528
Februar ..	7,5	1446	7,0	1535
März	8,4	1483	8,2	1542
April	8,6	1508	7,7	1530
Mai	9,2	1522	6,4	1543
Juni	9,0	1556	7,6	1523
Juli	9,1	1556	7,8	1556
August ...	9,0	1556	5,3	1557
September .	8,9	1581	0,3	141
Oktober ..	9,6	1590	2,2	539
November .	10,0	1614	4,0	764
Dezember .	3,9	1555	3,2	862
Summa	100,7		67,1	
Davon Fon- tänen ..	5,8		2,4	

Wie die Tabelle zeigt, ist die Naphtaausbeute von 100,7 Mill. m./Ztr. im Jahre 1904 auf 67,1 Mill.