

der Beweis erbracht, daß ein Teil der organischen Substanz im Filter zurückgehalten ist. Wie dies aber geschehen ist, das ist dann immer noch eine offene Frage, da, wie Dünkelberg auch selbst anführt, chemische, mechanische und biologische Verhältnisse dafür in Betracht kommen können. Dünkelberg weist in seiner Schrift auch darauf hin, daß Dr. Frankland-London bei einem 14tägigen Filterversuche durch Sand und Kreide nicht allein keine Verminderung des löslichen Organischen, sondern eine Vermehrung des selben erzielte. Eingehende Versuche hier im hygienischen Institut haben auch gezeigt, daß den Bakterien bei der Herabsetzung der löslichen organischen Substanz die Rolle nicht zufällt, die ihnen im allgemeinen zugeschrieben wird. Jedenfalls kann man die Herabsetzung der Oxydierbarkeit nicht so ohne weiteres mit dem reichlichen Vorhandensein aerober Bakterien in Verbindung bringen. — Dünkelberg führt dann noch die Urteile verschiedener Autoren an, die belegen, daß die Sandfilter nicht imstande sind, die pathogenen Keime völlig zurückzuhalten, sondern sie nur zu reduzieren. Er fügt dann hinzu, daß es für ihn keinem Zweifel unterliege, daß diese Bedingung durch das neue Filter erfüllt werde, wenn auch bis jetzt kein direkter Beweis für diese Überzeugung erbracht sei,

und nur ein direkter Versuch einwandfrei darüber entscheiden könne. Daß bei der Anordnung des Filters die Möglichkeit nahe liegt, daß durch den Zutritt der Luft zum Filter die biologische Tätigkeit erhöht wird zu ungünsten der anaeroben Bakterien, will ich gern zugeben, aber es liegt doch kein positiver Beweis dafür vor. Der Verbrauch des im Wasser gelösten Sauerstoffes geht im Filterkörper, namentlich in heißen Jahreszeiten, sehr schnell vonstatten, und es fragt sich doch, ob das Wasser so schnell wieder Sauerstoff aufnimmt, zumal, wenn durch ein langsames Abfließen des Filtrates das Wasser im Filterkörper länger zurückgehalten wird. Vielleicht werden obigen Ausführungen entsprechende Versuche ein recht gutes Resultat zeitigen, aber bevor dies geschehen ist, kann man vom hygienischen Standpunkte aus doch eigentlich nicht so ohne weiteres die dem Filter zugeschriebenen Vorzüge gegenüber der Sandfiltration anerkennen. In der Technik ist das Filter in Anbetracht seiner Anordnung vielleicht oft recht gut verwendbar. Der zweite Teil des Buches enthält eine Anweisung über die Prüfung des Wassers auf organische Stoffe und auf seine Härte, die in leicht verständlicher Weise von Dr. H. a. m. a. n., Direktor der Fürstlich Schwarzenbergschen agrikulturchemischen Versuchsstation Lobositz, zusammengestellt ist.

Referate.

II 15. Cellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

Gehm und Dürsteler. Beitrag zur Untersuchung beschwerter Seiden. (Färber-Ztg. (Lhne) 17, 217—220, 233—237, 248—253, 265—267, 286 bis 290, 299—305 [1906]. Zürich.)

Die Verf. geben zunächst einen ausführlichen historischen Überblick über die Entwicklung der Seidenerschwerung und besprechen die bis jetzt bekannten analytischen Methoden zur Bestimmung der Seidencharge. Von der Voraussetzung ausgehend, daß es je länger, je mehr für den Färberechemiker wie für den Untersuchungchemiker wünschenswert ist, im Besitze einfacher und zuverlässiger Verfahren zu sein, um die Höhe der Beschwerung sowie die einzelnen Chargenbestandteile quantitativ zu bestimmen, wurden die neu veröffentlichten Chargenbestimmungsmethoden einer kritischen Prüfung unterworfen. Die Verf. versuchten weiter, das eigentümliche Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsaure aufzuklären, auch wurden Versuche gemacht außer mit den bekannten Abziehmitteln die Charge abzulösen und auch für Schwarz zu einfacheren Methoden zu gelangen usw. Die den Versuchen zugrunde gelegten Seiden sind bezüglich ihrer Eigenschaften und Beschwerungsformen tabellarisch zusammengestellt. **A b z i e h m e t h o d e n.** 1. Fluorwasserstoffsaure. A. Einwirkung auf chargierte Couleurseiden. Gehm und Weber haben nachgewiesen, daß weder Rohseide, noch Soupee, noch Cuit von 2%iger Flußsäure bei zweistündiger Einwirkung bei ge-

wöhnlicher Temperatur erheblich angegriffen werden. Der Gewichtsverlust beträgt weniger als 1%. Der Aschengehalt der extrahierten Seiden schwankt zwischen 0,6—1,2%. Beispiel: Japan Trame cuit, 75% über pari. Angewandt 0,8433. Gewicht nach dem Extrahieren der Erschwerung 0,3384. Be schwerung über pari 75,1%. Aschengehalt 0,97%. Versuche ergaben, daß zweimaliges je einviertelständiges Extrahieren an den Resultaten nichts ändert. Im Gegensatz zu Gehm arbeitet man nach der Methode von Zell bei einer Temperatur von 50—60° mit 1 $\frac{1}{2}$ %iger Flußsäure. Dabei ergaben sich kleine Fehler durch eine angeschlossene Nachbehandlung der Seide mit Salzsäure (5%), da die Seide durch solche Bäder etwas angegriffen wird. Versuche zeigten, daß schon eine 1%ige Säure zum Abziehen der Mineralcharge genügt, wenn man zweimal je 15 Minuten mit 100 ccm bei 50—60° behandelt, dann wäscht und trocknet. B) Einwirkung auf chargierte schwarze Seide. Die Versuche, die Flußsäure-Abzieh-methode auch auf schwarze Seiden auszudehnen, verliefen bis jetzt negativ. Es zeigte sich nun, daß es wohl gelingt bei erschweren Seiden, die kein Eisen enthalten, durch abwechselndes Behandeln mit 2%iger kalter Flußsäure und 2%iger Soda lösung bei 60—70°, die Charge genügend abzuziehen, um praktisch brauchbare Resultate zu erlangen. Die letzten fallen etwas zu niedrig aus, da ein Teil der organischen Chargenbestandteile auf der Faser zurückbleibt. Bei eisenhaltigen schwarzen Seiden führt dagegen das alternative Abziehen mit Flußsäure und Soda lösung nicht

zum Ziel. 2. Einwirkung von Kiesel-
fluorwasserstoffsäure auf char-
gierte Couleurseide ergab entgegen den
früheren Angaben kein brauchbares Resultat.
3. Schwefelwasserstoff und Alkali-
sulfide. A) Einwirkung auf char-
gierte Couleurseide. Versuche mit
(NH₄)₂S und (NH₄)₂S₂ ergaben, daß durch bloße
Behandlung mit Alkalisulfiden die heutige Charge
nur teilweise in Lösung gebracht werden kann.
Läßt man dagegen H₂S auf Zinnphosphatsilikat
erschweren Seide in einem 0,1% salzsäurehaltigen
Bade einwirken bei 70—80°, so enthalten die sauren
Abzüge Phosphorsäure und etwas Kieseläure,
dagegen kein Zinn. Dieses befindet sich mit dem
größten Teile der Kieseläure als Sulfid auf der
Faser. Eine 4%ige Natriumsulhydratlösung
bringt alsdann bei 40—50° in wenigen Minuten
das SnS₂ in Lösung, ohne das Fibroin anzugreifen.
Durch dann noch folgende Behandlung mit 2%iger
Sodalösung 15 Minuten bei 60—70° gelingt es, die
Charge auch die Kieseläure, bis auf einen minimalen
Aschegehalt zu entfernen. Bei Tonerdehaltigen
Seidenchargen muß die Schwefelwasserstoff-,
Natriumsulfid-Sodabehandlung zweimal hintereinander
ausgeführt werden. B) Einwirkung
auf chargierte Schwarzseide. Die
soeben geschilderten Operationen müssen bei
Schwarzwarz mindestens dreimal wiederholt werden, um ein annähernd aschefreies
Produkt zu erzielen. Dabei bleiben jedoch
Teile organischer Charge auf der Faser, so daß die
Resultate etwas zu niedrig ausfallen. Man suspendiert bei der Behandlung mit H₂S in 0,5—1%iger
Salzsäure. Noch schwieriger gestaltet sich die Entfernung der mineralischen Charge bei dem Eisen-
schwarz. 4. Oxalsäure. A) Einwirkung auf chargierte Couleurseide.
Die gewogene Seidenprobe — ca. 1 g — wird mit
einer Lösung von 3—6 g Oxalsäure in 100 ccm
Wasser übergossen und eine halbe Stunde bei
60—70° extrahiert. Die Lösung wird sodann abge-
gossen und durch 100 ccm frische 1—2%ige Säure
ersetzt, die man noch eine Vierteltunde bei derselben
Temperatur einwirken läßt. Darauf wird dreimal mit je 100 ccm heißem, destilliertem Wasser ge-
waschen. Zum Schluß wird zweimal je 20 Minuten mit 100 ccm 2%iger Sodalösung bei 60—70° behan-
delt, dann gründlich gewaschen. Die Oxalsäure-
soda-Abziehmethode hat sich auch in bezug auf
Einfluß auf die Seidensubstanz als
einwandfrei erwiesen. B) Einwirkung auf
beschwert Schwarzseide. Den
Schwarzseiden gegenüber zeigt Oxalsäure genau das
gleiche Verhalten wie die Flußsäure. Bei Seiden,
deren Charge ausschließlich aus Zinn, Phosphat
(Silikat), Katechu aufgebaut ist, gelingt es, durch
abwechselnde Behandlung mit 5%iger Oxalsäure bei 60—70° und Sodalösung wie oben, die mineralische Charge vollständig, die organische annähernd zu entfernen. Bei eisenhaltigem Schwarz
versagt diese Methode vollständig. Die Verff.
haben am Schlusse ihrer Arbeit, sich der Bestimmung der Höhe der Erschwerung phenylhydrazin-
haltiger Seiden zuwendend, festgestellt, daß auch in diesem Falle die übliche Vorbehandlung schwarzer Seiden mit Salzsäure, Soda- und Seifenlösung

praktisch brauchbare Resultate zeitigt. Endlich wurde noch der Bestimmung der einzelnen Chargen-
bestandteile Beachtung geschenkt. 1. Bestim-
mung der Chargenbestandteile in den Abzügen mit Fluorwasserstoffsäure. Das durch Eindampfen mit KCl erhaltene K₂SiF₆ kann selbst bei längerem Waschen mit 50%igem Alkohol nicht frei von anderen Salzen erhalten werden, auch ist es unmöglich, alle freie Flußsäure zu vertreiben. Man erhält daher gravimetricisch wie titrimetrisch zu hohe Zahlen. Dagegen können die übrigen Bestandteile der Charge gut ermittelt werden. Man verjagt HF durch K₂SO₅, bringt den Rückstand mit Oxalsäure in Lösung und bestimmt das Zinn elektrolytisch, in der Lauge P₂O₅ und Al₂O₃. 2. Die Abzüge von der Schwefelwasserstoffmethode sind für die Bestimmung der Einzelbe-
standteile weniger geeignet. 3. Die oxalsauren Abzüge enthalten neben dem ganzen Zinn die Phosphorsäure, sowie den Rest der Kieseläure, von der ein Teil ungelöst auf der Faser bleibt. Die Bestimmung von Zinn erfolgt alsdann elektrolytisch, die der übrigen Bestandteile in bekannter Weise. Wird eine vollständige quantitative Analyse der Charge verlangt, so dürften die in üblicher Weise aus der Asche vorgenommenen Bestimmungen und die aus den oxalsauren Abzügen erhältlichen gleich empfehlenswert sein.

Massot.

Alfalfakultur Argentiniens im Jahre 1905. (Zeitschrift f. d. ges. Textilind. 9, 395. [1906].) Diese Kultur hat sich nach „Monthly Bulletin of the Internationale Bureau of the American Republic“ in der Argentinischen Republik in der letzten Zeit bedeutend entwickelt und auch im Jahre 1905 ganz erhebliche Ausdehnung erfahren. In den Monaten von Januar bis September 1905 erreichte die Einfuhr von Alfalfasamen einen Wert von 2 359 000 Doll. und steigerte sich gegenüber dem gleichen Abschnitt des Vorjahrs um 2 134 000 Doll. Für die Buenos Aires and Pacific Railway Company wurde der Alfalfaanbau insofern sehr bedeutungsvoll, als entlang ihrer Linie ein großes Länderegebiet dieser Pflanze gewidmet wurde. Das Ackerbaubureau in Buenos Aires schätzt die mit Alfalfa bebaute Landfläche für 1900 auf 125 000 ha, für 1903 auf 1 955 272 ha, für 1905 auf 2 201 602 ha, für 1906 vorläufig auf 2 600 000 ha.

Massot.

Otto Johannsen. Gewebeuntersuchungen mittels Scheuerung. (Zeitschrift für Textilindustrie 1, 185 ff. [1906].)

Die Gewebeuntersuchung erstreckt sich in den zahlreichsten Fällen auf solche Stoffe, die für den unmittelbaren Gebrauch bestimmt sind und ihres materiellen Wertes wegen eine genaue Nachprüfung der Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit wünschenswert, für große Lieferungen sogar notwendig machen. An erster Stelle stehen hierbei alle Wollstoffe, und es ist eines der lehrreichsten Beispiele des Scheuervergleiches, wenn Kleiderstoffe, die aus reinen, aber verschiedenen gearbeiteten und nach durchaus abweichenden Fabrikationsverfahren verarbeiteten Wollen für denselben Gebrauchs Zweck hergestellt sind, auf ihren Scheuerwiderstand geprüft werden. In der Hauptsache sind es die beiden großen Gruppen der Kammgarn und Strickgarnfabrikate, welche schon grundverschieden in der Eigenschaft

des Gespinstes, durch die Mannigfaltigkeit ihres bindungstechnisches Aufbaues und ihrer Zusammensetzung den Vergleichsversuch durch Scheuerung geradezu herausfordern. Es wurden daher zwei Kammgarn und zwei Streichgarnstoffe und zwar je eine Ia. und IIa. Qualität den Scheuerereinflüssen versuchsweise derart unterworfen, daß an je zwei Versuchsstücken die absolute Festigkeit ermittelt und dann in regelmäßiger Steigerung der Scheuerzahl die Abnahme des Zerreißwiderstandes festgestellt wurde. Zahlentafeln geben eine Übersicht über die Resultate. Die Grundlagen für die Versuchsreihen waren :
1. Gleiche Stoffbreite, bzw. gleiche Abnutzungsfläche, wie sie für den Gebrauch in Frage kommt.
2. Gleiche Steigerung der Scheuerungsziffern.
3. Gleiches Scheuerorgan mit stets derselben Scheuergeschwindigkeit. Zieht man in Erwürdigung, daß die Haltbarkeit eines Stoffes im gewöhnlichen Leben durch die Zeit gemessen wird, während welcher er tragbar ist oder wenigstens intakt bleibt, so kann für dieses Zeitmaß als Äquivalent die unter ganz gleichen Verhältnissen vorgenommene Scheuerung eingesetzt werden. Denn wenn zwischen zwei Kleiderstoffen die Tragzeit als Gütevergleich dient, so ist dies natürlich nur unter der stillschweigenden Voraussetzung möglich, daß diese Stoffe ganz gleich beansprucht, d. h. mit derselben Geschwindigkeit unter demselben Druck und mit derselben abnutzenden Fläche abgescheuert werden. Die Scheuerung, wie sie vom Apparat durchgeführt wird, erfüllt ganz genau diese Bedingungen und es ist durchaus zulässig, die für die vorliegenden Versuche angewandte Scheuerungszunahme 100 kurzweg als Äquivalent des Zeitmaßes einzusetzen. Die 100 Scheuerungen werden vom Apparat unter stärkerer Inanspruchnahme als sie in der Praxis vorkommt, z. B. in zwei Minuten gegeben. Genau dieselbe Beanspruchung erfolgt im Gebrauch vielleicht nach 200—300 Tagen. Die Ausbildung des Scheuerversuches für die amtliche Gewebeuntersuchung wäre ohne Zweifel eine durchaus begründete, da diese Methode die Ursachen der Abnutzung der Stoffe wesentlich mehr Rechnung trägt, wie die einseitige Erprobung des Zerreißwiderstandes, der ganz gut für die zweitklassige Ware durchaus höher liegen kann als für das Primafabrikat, während letzteres der Abscheuerung einen beträchtlich größeren Widerstand entgegengesetzt und infolgedessen auch höher zu bewerten ist. Die Scheuerwalzen müssen der Gewebeart angepaßt sein.

Massot.

Die Verwendbarkeit von Bambus zur Papierfabrikation in Indien. (Papierfabrikant 4, 1303 bis 1304. [1906].)

Nach den Angaben von R. W. Sindall, der im Auftrage der englischen Regierung die Papierfaserstoffe Indiens untersuchte, vermag Bambus einen vorzüglichen Papierstoff zu liefern und wird vielleicht einmal Fichtenholz als Rohmaterial verdrängen. x.

J. Wiede. Die Papyruspflanze und das Papier der Alten. (Papierfabrikant 4, 1294—1296 [1906]. Mit 8 Lichtdrucktafeln.)

Bei der Papierbereitung aus Stengeln der Papyruspflanze werden nicht, wie fälschlich meist behauptet wird, bastähnliche unter der Rinde liegende Häute

auseinandergetrennt neben und übereinander gelegt und mit Weizenmehlkleister geleimt. Es werden vielmehr nach Entfernung der Rinde die Stengel der Länge nach in 1—2 mm starke Streifen zerteilt, diese mit den Rändern übergreifend nebeneinander gelegt und kreuzweise mit einer zweiten Schicht Streifen überdeckt. Hierauf wird zwischen wasser-aufsaugenden Geweben (jetzt Löschkörper) gepreßt. Leim ist unnötig, wenn man die unteren Stengelenden verwendet, die genügend Dextrin und Glykose als Klebstoff enthalten. Die Stengel müssen frisch verarbeitet werden, wenn man weiße Papierbogen erlangen will. x.

Paul Klemm. Stoffreinheit und Alaunbedarf. (Wochenbl. f. Papierfabrikation 37, 3015 bis 3017. [1906].)

Leimschwierigkeiten sind meist auf den Gehalt der Faserstoffe an mineralischen Salzen, insbesondere an Calciumsulfat und Calciumchlorid, zurückzuführen, das unter Gipsbildung eine Erhöhung des Alaunbedarfs hervorzurufen vermag. Von großem Einfluß auf den Alaunbedarf aber sind die auf den Stoffen in fester Form abgeschiedenen Kalksalze, bei gebleichten Stoffen und bei den mit Ätzkalk gekochten Faserstoffen kohlensaurer Kalk, bei ungebleichtem Sulfitstoff Calciummonosulfat. Während sich die für Fabrikationswasser und Harzleim notwendigen Alaunmengen ein für allemal berechnen lassen, wechselt der Kalkgehalt der Faserstoffe und damit der Alaunbedarf für diese beständig. x.

Praktische Harzkochung. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 2642—2643 [1906].)

Es ist zweckmäßig, 4000 kg des Harzes in einem feststehenden Kugelkocher mit Dampfschlaufe (indirekte Heizung) und Rührwerk auf 180° (10 Atm.) zu erhitzen und 400 kg Soda in Wasser gelöst heiß in die Harzmasse bei geöffnetem Mannlochdeckel einzufüllen zu lassen. Nach Zusatz der Sodalösung wird nochmals das gleiche Quantum heißes Wasser eingefüllt und noch einige Zeit bei geschlossenem Mannlochdeckel gerührt. Man erhält eine Harzseife von 42—45% Freiharzgehalt bei 70% Gesamtharz. Kocht man statt mit 10 Atmosphärendruck nur bei 5—6 Atmosphärendruck so erhält man höchstens 25—28% Freiharz. x.

Schwefelsäurezusatz bei der Harzleimung. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 1517 [1906].)

Schwefelsäure-Alaun wirkten im Holländer nicht schädlicher auf das Metall als Alaun allein. Die Gewichtsvermehrung des Papiers durch Alaun, die Ersparnis durch Ausfällung von suspendiertem Stoff durch diesen, sind geringfügig im Vergleich zu den hohen Kosten des Alauns. x.

Paul Klemm. Alkaligehalt des Harzleims und Alaunbedarf. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 1770—1771 [1906].)

Der Aufsatz enthält Tabellen zur Berechnung der für einen gegebenen Alkaligehalt des Harzleims erforderlichen Alaunmenge. x.

Hugo Krause. Beiträge zur Chemie der Sulfitzelluloseablauge. (Chem. Industr. 29, 217 ff. 1906.) Kiel.)

Die Ablauge, die bei der Gewinnung von Zellulose aus Holz nach dem sogenannten Sulfitverfahren

entsteht, ist schon öfters Gegenstand der Forschung seitens der Chemiker gewesen, doch ist unsere Kenntnis über die in der Lauge enthaltenen Stoffe immer noch ziemlich gering. Die nach dem *Mitscherlich*schen Verfahren erhaltene Lauge erscheint als eine in dickeren Schichten honiggelbe, fast klare Flüssigkeit, die *Ritter-Kellner*sche Lauge besitzt eine dunklere, laubbraune Farbe und ist mehr oder minder stark getrübt. Beide liefern etwas über 9% Trockenrückstand. Ausgezeichnet ist die Ablauge durch ihr starkes Reduktionsvermögen namentlich gegenüber *Feeling*scher Lösung, was nicht nur durch die schweflige Säure bedingt ist, sondern sowohl durch die *Ligninsubstanzen*, als auch durch die den Kohlehydraten des Holzes entstammenden *Zuckerarten* bewirkt wird. Mit diesen hat sich der Verf. eingehender beschäftigt. Im allgemeinen scheint der Zuckergehalt der *Mitscherlich*schen Ablauge geringer zu sein als der der *Ritter-Kellner*schen Ablauge, auffallend ist auch die starke Zunahme des Zuckergehaltes der Ablauge in den Herbstmonaten.

Mitscherlich'sche Ablaugen			Ritter-Kellner'sche Ablaugen		
Datum	Zucker	Spez. Gew. in Proz.	Datum	Zucker	Spez. Gew. in Proz.
22./5.	1,054	0,47	23./5.	1,055	0,89
26./5.	1,060	0,49	24./5.	1,054	0,90
27./5.	1,058	0,75	26./5.	1,058	0,91
30./5.	1,070	0,48	27./5.	1,060	0,89
28./9.	1,055	1,10	6./10.	1,050	1,63
8./11.	1,053	1,27	8./11.	1,055	2,00
17./11.	1,060	1,48	16./11.	1,056	1,47
21./11.	1,055	1,56	27./11.	1,050	2,02
27./11.	1,057	1,46			
3./12.	1,055	1,56			

Die Ursache dieses im Herbst steigenden Zuckergehaltes kann auf wechselnde Zusammensetzung des Holzes zurückgeführt, in positiver Weise aber nicht erklärt werden.

Bezüglich der Zusammensetzung des Gesamtzuckers ist hervorzuheben, daß derselbe aus mehreren Zuckerarten besteht, darunter nicht unerhebliche Mengen von Pentosen. Von der Gegenwart dieser Substanzen kann man sich mit Phlorogluzinsalzsäure leicht überzeugen. In den Laugen wurde ferner Furfurol nachgewiesen, und es zeigte sich, daß auch in dieser Beziehung die *Ritter-Kellner*sche ist, was auf die höhere Temperatur, bei welcher die erstere sich bildet, zurückgeführt werden kann. Der Nachweis von Furfurol wird mit Anilin-acetatpapier durchgeführt. Die annähernd quantitative Bestimmung des Furfurols geschah nach der Methode von *Councler* mit Phloroglucin. Zur Bestimmung der Pentose wurde mit der Ablauge nach dem von *Parow* modifizierten *Tollen*schen Verfahren die Furfuroldestillation ausgeführt, das Destillat entsprechend weiter behandelt. Die Umrechnung des Furfurol-Phloroglucids in Pentosen geschah nach der *Kröber*schen Pentosentabelle. Um die Pentosen zu bestimmen, wurde mit der pentosenfreien Gesamtzuckerlösung wieder eine Furfuroldestillation ausgeführt und das erhaltene Phloroglucid gewogen.

Mitscherlich'sche Ablaugen.

Datum	Furfurol	Pentosen	Pentosane	Zucker	Gewichtsproz.
8./11.	0,005	0,39	1,17	1,27	0,88
17./11.	0,010	0,47	0,40	1,48	1,01
21./11.	0,010	0,38	0,18	1,56	1,18

Ritter-Kellner'sche Ablaugen:

8./11.	0,025	0,51	0,31	2,00	1,49
16./11.	0,020	0,41	0,29	1,47	1,06
27./11.	0,020	0,56	0,53	2,02	1,46

Die Ablauge enthält nicht nur Pentosane sondern auch Hexosane, in der untersuchten *Mitscherlich*schen Ablauge wurden 0,21%, in der *Ritter-Kellner*schen Ablauge 0,49% Hexosane gefunden. Von besonderem Interesse ist die Beantwortung der Frage, welche speziellen Zuckerarten die Ablauge enthält. Nachgewiesen sind von Hexosene die *Mannose* und die *Galaktose*, das Vorkommen von *Dextrose* galt seither als wahrscheinlich. Bezüglich der Pentosene ist der Nachweis von *Xylose* erbracht. Dem Verf. ist es gelungen, Spuren von *Dextrose* nachzuweisen und außerdem die Gegenwart von *Fruktose* festzustellen. Quantitative Bestimmungen der einzelnen Zucker ergaben folgende Resultate:

Mitscherlich'sche Ablauge:		
Gesamtzucker	Pentosane	Hexosane
1,48%	0,40%	0,21%
Darunter: Pentosen	0,47%	
Mannose	0,48%	
Fruktose	0,28%	
Galaktose	0,01%	
Dextrose	— %	
		1,24%

Ritter-Kellner'sche Ablauge:		
Gesamtzucker	Pentosane	Hexosane
1,47%	0,29%	0,49%
Darunter: Pentosen	0,41%	
Mannose	0,48%	
Fruktose	0,25%	
Galaktose	0,01%	
Dextrose	Spur	
		1,15%

Nach den Tabellen bestehen zwischen der Gesamtzuckermenge und den Einzelzuckermengen nicht unbedeutende Differenzen. Der Verf. ist jedoch der Ansicht, daß die Gesamtzuckermenge zu hoch, und die Einzelzuckermengen vermutlich zu niedrig gefunden wurden, so daß größere Mengen noch anderer Zuckerarten wohl kaum in der Ablauge vorkommen können. Der Schluß der Abhandlung betrifft einige Beobachtungen an Ligninderivaten in den Ablaugen.

Massot.

Harzentfernung aus Sulfitstoff. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 2641 [1906].)

Durch heißes Waschen im Kocher läßt sich der Zellstoff ziemlich harzfrei erhalten. *x*

E. L. Selleger. Leimfestigkeit der Papiere. (Papierfabrikant 4, 2213—2215 [1906].)

Die Methode von *Kolmann*, zur Prüfung der Leimfestigkeit auf der einen Seite des zu prüfenden Papiers einen Tropfen verd. Natronlauge, auf der anderen Seite Phenolphthaleinlösung aufzubringen

und die Zeit bis zum Eintritt der Rotfärbung mit der Stoppuhr zu messen, ist als ein wesentlicher Fortschritt zu betrachten, da man vergleichbare Zahlen erhält und nicht unbestimmte subjektive Urteile. Den Einwänden, daß Natronlauge und Alkohol (in der Phenolphthaleinlösung) die Leimung beeinflussen, kann durch Wahl anderer Farbreaktionen und gegen Harz indifferenter Flüssigkeiten, z. B. Rhodanammon und Eisenalaun, begegnet werden. Auf richtige Luftfeuchtigkeiten und Temperatur bei Anstellung der Versuche ist zu achten.

x.

Leimfestigkeit von Papier. (Papier-Zeitung 1906, 3061—3062.)

Kollmann weist die oben gemachten Einwände mit der Begründung zurück, daß bei der äußerst kurzen Beobachtungszeit das Harz weder von der 1%igen Natronlauge, noch von der nur 2% Alkohol enthaltenden Phenolphthaleinlösung beeinflußt wird. Die im Gegensatz zur Natronlauge saure Reaktion der Tinten beeinflußt das Resultat nicht; es handelt sich lediglich um das Eindringen wässriger Lösungen bestimmter Konzentration. x.

P. Klemm. Neuer Vorschlag zur Leimfestigkeitsprüfung. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 2637—2638 [1906].)

Kollmann hat vorgeschlagen, das zu prüfende Papier auf einer Seite mit Phenolphthaleinlösung, auf der anderen mit Natronlauge zu betupfen und die Zeit zu messen, die bis zum Auftreten eines roten Fleckens vergeht. Da jedoch Alkohol und Natronlauge beide Lösungsmittel für das Harz sind, ist die Probe nicht ein Maßstab für die Widerstandsfähigkeit des Papiers gegen das Eindringen der Tinten, die in der Regel saure Reaktion besitzen. x.

C. Schwalbe. Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoff. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 2640 [1906].)

Der Harzgehalt des Sulfitzellstoff ist wesentlich höher als der des Natronzellstoffes. Extrahiert man Zellstoffproben mit Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform (ca. 0,5 g Zellstoff mit 1—2 cem) durch Aufkochen, so kann man beim Sulfitzellstoff nach dem Abgießen des Extraktes in diesem durch Zusatz von Essigsäureanhydrid (1/2 cem) und Zutropfen von 6—10 Tropfen konz. reiner Schwefelsäure eine rosarote Färbung erzielen, die rasch in eine längere Zeit bestehen bleibt g r ü n e Färbung übergeht. Natronzellstoff liefert diese Farbreaktion nicht. Auch mit Chlorkalkjodlösung läßt sich Sulfitzellstoff vom Natronzellstoff unterscheiden. Die mit dem Reagens betupften Proben werden längere Zeit gewässert. Beim Sulfitzellstoff bleibt die blaue Färbung viel länger bestehen als beim Natronzellstoff. x.

Th. Knösel. Sulfit- oder Sulfatzellstoff. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 2791—2793 [1906].)

Bei der zunehmenden Ausdehnung des Sulfitzellstoffverfahrens wird die Nachfrage nach Sulfatzellstoff stärker werden. Die Befürchtung, daß eine Ausdehnung der Sulfatzellstoffverarbeitung wegen der übeln Gerüche kaum durchführbar sein werde, ist unbegründet. Man kann geruchlos arbeiten; Hand in Hand mit der Beseitigung der Geruchsbelästigung geht bessere Qualität des Zellstoffes. Eine genaue ana-

lytische Kontrolle der Kochlaugen ist notwendig. Das Sulfatzellstoffverfahren ist bei der Strohkokung wegen des Kiesel säuregehaltes entschieden dem Sulfitzellstoffverfahren überlegen. Überhaupt kann man das Sulfatzellstoffverfahren für alle Faserrohmaterialien anwenden, nicht aber das Sulfitzellstoffverfahren. Das Problem. B a m b u s nach dem Sulfatzellstoffverfahren auf Papierstoff zu verarbeiten, ist gelöst, aber noch verbessерungsfähig. x.

Carl Solbrig. Mangelhafter Ausfall indirekter Kochungen der Sulfitzellulose. (Papierfabrikant 4, 1726—1730 [1906].)

Zur Verhütung mangelhafter, ungleichmäßiger Kochungen muß schon beim Dämpfen darauf geachtet werden, daß die Temperatur 100° nicht übersteigt, und das Holz gleichmäßig durchdrungen wird. Nach dem Dämpfen müssen Dampf und Kondenswasser völlig entfernt werden. Das Anheizen während des Sulfitzelluloseauffüllens hat mit größter Vorsicht zu geschehen, lokale Überhitzungen müssen gänzlich vermieden werden. Das Röhrensystem der indirekten Heizung muß völlig gleichmäßige Erwärmung des Kocherinhaltens gewährleisten. Ein vorzeitiges Abgasen ist schädlich ebenso ein übermäßiges Füllen des Kochers mit Lauge oder Holz. Grobes Holz darf nicht mit Sägemehl vermischt aufgeschüttet werden. Das Manometer sollte durch Platin- oder Silbermembran gegen den Angriff der schwefligen Säure geschützt sein. Das Thermometer muß die wirkliche Kocher-temperatur anzeigen und darf nicht durch Mauerwerk oder Dampfleitung beeinflußt werden. Bei Verwendung von Kupferrohren als Heizschlangen sollen diese nur aus reinstem Elektrolytkupfer angefertigt werden. x.

Th. Knösel. Bleichen von Nadelholzsulfitzellstoff. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 3100 bis 3103 [1906].)

Die Lösungen von Chlorkalk lassen, wenn nicht übermäßige Säuremengen angewendet werden, auch beim Heißbleichen (40°) kein Chlor entweichen. Der Sulfitzellstoff reagiert meist noch sauer, so daß die zur Abstumpfung des Ätzkalkgehaltes im Chlorkalk nötige Menge Säure schon mit dem Stoff eingebracht wird. Beim Natronzellstoff ist wegen seiner alkalischen Reaktion Säurezusatz notwendig. Erwärmung beim Bleichen fördert endosmotische Vorgänge. Rotfärbung des Zellstoffes könnte unter Umständen auf Mangangehalt zurückgeführt werden. x.

A. Klein. Bleichmaterialien und das Bleichen von Holzzellstoffen. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 1195—1200 [1906].)

Der Bleichprozeß mit Chlorkalk- oder Hypochloritlösungen ist ein Oxydationsprozeß; daneben findet jedoch auch eine Chlorierung statt. Der zwecks rascheren Arbeitens übliche Zusatz von Säuren ist unbedenklich, die Gefahr der Hydrozellulosebildung ist bei gewöhnlicher Temperatur und der großen Verdünnung verschwindend, wenn auf tadelloses Auswaschen geachtet wird. Sorgfältiges Auswaschen ist auch schon für die Entfernung der löslich gemachten Verunreinigungen erforderlich. Zur Beseitigung der letzten Chlorspuren dient Natriumthiosulfat. Damit das sich bildende Natriumtetrathiosulfat durch Säuren nicht unter schädlicher Schwefelabscheidung zersetzt werde, muß Soda

zugleich mit dem Thiosulfat eingeführt werden. Überbleichen oder Überhitzung des Bleichgutes führen zur Bildung von Oxyzellulosen neben Hydrozellulosen. Bleichabwässe dürfen keinesfalls zur Ansetzung neuer Bleichflüssigkeiten verwendet werden, da die in den Abwässern enthaltenen organischen Verbindungen das Chlor des frischen Bleichgutes verzehren. x.

A. Klein. Beiträge zu den verschiedenen Bleichmethoden. (Papierfabrikant 4, 2157 [1906].)

Die von Ebert durchgeführten Berechnungen beruhen auf unrichtiger Grundlage, da er die Bedeutschen Zahlen falsch aufgefaßt hat. x.

W. Ebert. Beiträge zu den verschiedenen Bleichmethoden. (Papierfabrikant 4, 787—789, 843—845, 900—901. [1906].)

Für Entscheidung der Frage, ob Chlorkalkbleiche oder elektrolytische Bleichlauge vorteilhafter sind, muß zunächst der Verbrauch an Chlorkalk und Elektrolytchlor titrimetrisch kontrolliert werden. Elektrolytische Bleichlasuren lassen sich im Gegensatz zu Chlorkalklösungen ohne jeden Verlust bereiten; sie liefern keine Kalkabsätze in der Faser, dringen leicht in die Faser ein, lassen sich aber auch leichter wieder auswaschen. Die stärkere Bleichwirkung tritt je nach der Stoffart mehr oder weniger deutlich hervor; bei einer gutgekochten (Sulfit?) Zellulose soll man 20% Chlor ersparen, für Natronzellulose wird die höhere Bleichkraft des Elektrolytchlors von einigen Autoren nicht zugegeben. Das Abwasser dieser elektrolytischen Bleichlauge ist eine harmlose Salzlösung, während die Chlorkalkabwässe Schwierigkeiten bereiten. Die Herstellung elektrolytischer Bleichlauge ist mit keinerlei hygienischen Nachteilen verknüpft; auch fallen die lästigen Rückstände fort. x.

Beiträge zu den verschiedenen Bleichmethoden. (Papierfabrikant 4, 1621—1622, 1674—1677 [1906].)

Es ist unwirtschaftlich, eine mangelhafte Kochung durch energischere Bleiche zu ersetzen. Die Qualität des Stoffes wird ungünstig beeinflußt. Es ist notwendig, vor der Bleiche nach sorgfältiger Kochung gründlich auszuwaschen. Der Chlorgehalt der frischen und gebrauchten Bleichlasuren muß beständig kontrolliert werden. Die Gefäße zur Aufbewahrung der Bleichlauge bestehen zweckmäßig aus Steinzeug. Metallteile sind nach Möglichkeit zu vermeiden, beziehungsweise ist beste Phosphorbronze anzuwenden. x.

W. Ebert. Beiträge zu den verschiedenen Bleichmethoden. (Papierfabrikant 4, 2048—2050 [1906].)

Bei den Vergleichen zwischen Elektrolytbleiche und Chlorkalkbleiche muß berücksichtigt werden, daß Ausbeute von 35 kg Chlor aus 100 kg Chlorkalk fast nie erreicht wird, da die Verluste bis zur Verwendung der Bleichlauge bis zu 15% betragen; auch hat der Chlorkalk meist weniger als 35% Chlor. Die von den englischen Forschern angegebenen Zahlen — nach Bedeutschen erzielen 21 kg Elektrolytchlor die gleiche Wirkung wie 100 kg Chlorkalk — kommen unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse dem von Häubermann gegebenen Wertverhältnis von 30 Elektrolytchlor zu 35 Chlorkalkchlor ziemlich nahe.

Elektrolytbleiche (System Haas u. Dr. Öttele). (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 1853 bis 1856 [1906].)

Bei der Chlorkalkbleiche wird die Faser durch einen feinen Niederschlag von kohlensaurem Kalk verkrustet, wodurch das Durchbleichen verhindert und das Auswaschen derartig erschwert wird, daß beim Trocknen kleine Kalkteilchen in der Faser sitzen bleiben, die ein Nachgilben des Stoffes zur Folge haben. Ferner erhält die Ware harten Griff, wird brüchig und läßt sich nicht mehr gleichmäßig färben. Bei elektrolytischer Bleichlauge sind solche Nachteile ausgeschlossen. x.

R. W. Sindall. Fabrikation und Gebrauch des Kunstdruck- oder Streichpapiers. (Nach Wochenbl. f. Papierfabrikation 37, 3030 bis 3032 [1906].)

Das Rohpapier, für welches Esparto besonders geeignet ist, wird mit einer Schicht aus Erde und Leim versehen. Für die besten Streichpapiere wird Blanc fixe und Satinweiß genommen. Als Leim wendet man neuerdings vielfach Kasein an. Die geringe Widerstandsfähigkeit der künstlichen Oberfläche läßt es als dringend wünschenswert erscheinen, daß durch etwaige chemische Verfahren dem Papier die notwendige glatte Oberfläche gegeben werde, doch haben Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak, von Viskose und Zelluloseacetaten bisher nicht den gewünschten Effekt ergeben. x.

Vulkanisierte Stanzpappe. (Papierfabrikant 4, 1722 [1906].)

Zur Herstellung werden Chlorzink, Chlорcalcium, Chloraluminium, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Zellulose zur Anwendung gebracht. Bei Anwendung von Schwefelsäure werden dicke Papierbogen mit Säure von 60° Bé. bei 10° pergamentiert, zwischen Glaswalzen ausgequetscht und in einem Wasserbad mit entsprechenden Mengen Ammoniak oder Soda entsäuert. Nach dem Auswaschen werden die Bogen, welche klebrige Oberfläche besitzen durch Pressen, zu einer Pappe vereinigt. Beim Pergamentieren müssen die Papiere trocken sein. x.

Paul Klemm. Fabrikationswasser und Alaunbedarf. (Wochenbl. f. Papierfabrikation 37, 2557—2560 [1906].)

Alle im Wasser des Stoffbreies gelösten Salze, die dem Alaun Schwefelsäure entziehen, sind von Einfluß auf den Alaunbedarf. Der durch das Fabrikationswasser bedingte Alaunbedarf ist das Dreifache der Alaunmenge, deren Schwefelsäuregehalt zur Bindung der vorher an Kohlensäure gebundenen Erdalkalioxyde erforderlich ist. Eine Tabelle über den Alaunbedarf bei verschiedenen Härtegraden des Wassers und verschiedener Stoffdichte ist der Arbeit beigegeben. x.

Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen. (Französisches Patent Nr. 364 604 vom 20./3 1906. Dr. Claessen-Berlin.)

Das Verfahren besteht darin, daß bei der Herstellung des Zelluloids der Kampfer ganz oder teilweise durch tetrasubstituierte Harnstoffe, d. h. durch Harnstoffe ersetzt wird, bei denen die vier an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind. Cl.

Hugo Dubovitz. Analyse des Zelluloids. (Chem.-Ztg. 30, 936—937. 26./9. 1906.)

Verf. hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die Zelluloidanalyse, worüber in der Tat keine der Verbreitung und Bedeutung des Zelluloids als Rohmaterial für mancherlei Industrien angemessenen Veröffentlichungen vorliegen, zu vervollkommen, und es ist ihm anscheinend gelungen, einen Fortschritt zu erzielen durch die Auflösung des Zelluloids in Aceton und Versetzen dieser Lösung mit einer solchen von Chlorammonium in Wasser. Hierdurch wird die Nitrozellulose — etwa suspendierte Farbstoffe einschließend — quantitativ und zwar in leicht abfilterbarer Form gefällt, während der Kampfer gelöst bleibt. Die Menge der Nitrozellulose und der mineralischen Bestandteile findet man durch Abfiltrieren, Auswaschen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Aceton und 8%iger wässriger Salmiaklösung und Wägen des getrockneten Rückstandes resp. dessen Veraschungsproduktes. Der Kampfer wird aus der Differenz bestimmt. Außerdem gibt Verf. noch eine Bestimmung der löslichen Nitrozellulose an, die aber geringeres Interesse beansprucht besonders deshalb, weil nicht recht einzusehen ist, welche größere Bedeutung die Menge der Alkoholätherlöslichen Nitrozellulose bei einem Produkt haben soll, zu dessen Herstellung nicht dieses Lösungsmittelgemisch, sondern eine alkoholische Kampferlösung Verwendung findet; Alkoholätherlöslichkeit und Kampferlöslichkeit ist aber nicht identisch. Die analytischen Methoden des Verf. werden der weiteren Ausarbeitung bedürfen, denn es ist noch Rücksicht zu nehmen auf etwa vorhandenes Öl, da Rizinusöl bei verlangter weicher Beschaffenheit des Zelluloids (z. B. bei Material für die Fabrikation sogen. Gummimäuse) in nicht unerheblichen Mengen zugesetzt wird. Ferner sind die Rohzelluloid des Handels wie auch daraus gefertigte Gegenstände häufig noch nicht ganz ausgetrocknet, wie bei dünnen Platten schon aus dem gelegentlich zu bemerkenden späteren Welligwerden hervorgeht. Es ist also eventuell auch noch Gehalt an flüchtigen Substanzen neben Kampfer, (Alkohol, Wasser) zu bestimmen. Ohne diese Ergänzungen ist die Ableitung des Kampfergehaltes aus der Differenz unter Umständen mit ziemlichen Fehlern behaftet, es muß jedoch hierbei erwähnt werden, daß auch die direkte Bestimmung des Kampfers im Benzolextrakt des Zelluloids mittels Polarisation nur dann einwandfreie Resultate ergibt, wenn nur Kampfer und keine Kampfersatzmittel Verwendung fanden. Da aber solche — und zwar sehr verschiedener Art — sicher in immer steigendem Maße Eingang in die Zelluloidfabrikation finden werden, also in dieser Beziehung täglich Neuerungen auftreten können, so wird die Frage der sicheren rationellen Zelluloidanalyse vorläufig wohl noch keine recht befriedigende Lösung erfahren. —t.

Ernst A. Sjöstedt. Schwefel kontra Pyrit für die Sulfitzellulosefabrikation. (Eng. Min. Journ. 81, 803—804. 28./4. 1906.)

Bei der Verbrennung von Schwefel bzw. Pyrit ist das theoretische Maximum des Gehaltes an SO_2 in den Rötgasen 21 bzw. 15,27%. Praktisch ist der SO_2 -Gehalt im ersten Falle 12—16%, bei Pyrit bei

Verwendung eines modernen Röstofens 12—14%. Bei Annahme von im Mittel je 14% SO_2 hat man in den Rötgasen von Schwefel 7%, vom Pyrit 2% Sauerstoffüberschuss. Danach wäre Pyrit vorteilhafter anzuwenden, da der O Sulfatbildung bei der Bisulfitdarstellung bewirkt. Verf. stellt eine Berechnung mit Zugrundelegung der Verhältnisse in Sault Ste Marie auf, nach welcher sich 10 t Schwefel bei Verbrennung von Pyrit um 113,50 Doll. billiger stellen als bei Verbrennung von Schwefel. Trotzdem wird in Amerika Schwefel dem Pyrit für die Sulfitzellulosefabrikation vorgezogen. *Ditz.*

Einige Betrachtungen über den Braunholzstoff.

(Papierfabrikant 4, 1289—1290 [1906].)

Beim Dämpfen oder Kochen des Holzes unter Druck werden die „Inkrusten“ des Holzes zu großenteils löslichen Verbindungen, mit Ausnahme brauner Farbstoffe, umgelagert. Der braune Holzstoff ist kein Verkohlungsprodukt, das geschmeidige langfaserige und zähe Stoffmaterial wird auf Kosten des Nutzeffektes gewonnen (85—90% Holzausbeute gegenüber dem Weißchiff), abgesehen von der Erhöhung der Herstellungskosten. Holzart, Alter des Holzes, ob frisch geschlagen oder nicht; derlei Faktoren bedingen das Ergebnis. Im normalen Durchschnitt wird bei 3—12 Stunden Dämpfzeit mit einem Druck von 3—5 Atmosphären gearbeitet. Höhere Dampftemperatur, längere Dämpfdauer führen zu dunkel gefärbten, niedere Spannungen und kürzere Dämpfzeit zu heller gefärbtem Braunholzstoff. Abblasen der Kondensflüssigkeit, Auslaugen mit kochendem Wasser wirkt günstig bei der Gewinnung hellgefärbten Schliffes. Vorteilhaft ist es daher, auf ein erstes Dämpfen ein Kochen des Holzes folgen zu lassen. Über Zusätze zur Kochflüssigkeit ist vorderhand nur wenig bekannt. *x.*

Verkohlung des Zellstoffes. (Papierfabrikant 4,

1507—1508 [1906].)

Die Rotfärbung, welche Sulfitzellulose beim Einbringen in das Bleichbad annimmt, ist nicht, wie Frank annimmt, auf eine Oxydation von Schwefel-dioxyd zu Schwefelsäure und eine durch diese verursachte Verkohlung der Zellulose zurückzuführen, sondern auf Bildung eines roten Farbstoffes als Zwischenprodukt. Der rote Farbstoff widersteht dem Angriff des Bleichmittels sehr hartnäckig. Man kann an Bleichmaterialien sparen, wenn man den Stoff vor dem Bleichen gründlich mit Ätznatron oder Soda auslaugt. Wahrscheinlich sind es Reste der Verholzung, die Bildung des roten Farbstoffes bewirken; eine gründliche Aufschließung des Holzes im Kocher wirkt daher der Bildung des roten Farbstoffs entgegen. *x.*

Verwendung von Schilf und Rohr zur Zellulosefabrikation in Rumänien. (Papierfabrikant 4, 1303 bis 1304. [1906].)

Ha t v a n y D e u t s c h hat von der rumänischen Regierung das Recht zur Ausbeutung des Schilfes und Rohres im Donaudelta und der Dobrudscha insgesamt 400 000 ha Land erworben. Neben Zellulose soll ein Jute ähnliches Gewebe hergestellt werden. Zur Verarbeitung auf Zellulose sollen große Mengen Soda gebraucht werden. *x.*

Adolf Ernest. Beitrag zur Kenntnis einiger Zellulosen. (Berl. Berichte 39, 1947 [1906].)

Der Verf. hat die Zellulose der Zucker-rübe und diejenige der R a m i e studiert, um die

Natur der Zuckerarten zu bestimmen welche die Komponenten der Zellulose sind und durch hydrolytische Spaltung derselben erhalten werden. Aus 6,8 kg getrockneten Rübenzuckerzellen wurden durch abwechselndes Auskochen mit konz. Barytlösung und 4%ige Salzsäure 3,4 kg Zellulose gewonnen. Die Hydrolyse von 1 kg solcher Zellulose führte zu 41 g dextrinfreiem Sirup, dessen Volum 28 ccm betrug. Das Drehungsvermögen des Sirups belief sich (5 g Sirup auf 100 ccm mit Wasser verdünnt in 10 em langer Röhre) auf: $\alpha_D = +4,0^\circ$, 2,768 g Trockensubstanz in 5 g Sirup zeigten das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 49,7^\circ$. Die Probe auf Galaktose hatte ein negatives Resultat, ebenso gelang es nicht, Kristalle eines Methylphenylhydrazons zu erhalten. Auch die Prüfung auf Fruktose verlief negativ. Dagegen weisen sowohl das Drehungsvermögen als auch das Osazon und Diphenylhydrazon auf Glukose hin, die anscheinend die einzige Komponente der Rübenzellulose ist. Aus dem Sirup ließ sich ein kristallinischer Zucker herstellen, dessen spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 53,3^\circ$ sehr gut mit dem von Glukose übereinstimmt. Aus 100 g einer aus Ramie isolierten Zellulose resultierten 14 g Sirup. Der Dreihungswinkel desselben wurde zu $\alpha = 6,9^\circ$ gefunden (4 g Sirup auf 100 ccm verdünnt in 20 cm langer Röhre), 2,286 g reduzierende Trockensubstanz in 4 g Sirup zeigten das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 51,9^\circ$. Der aus dem Sirup gewonnene Zucker ergab $[\alpha]_D = 50,9^\circ$. Der Sirup enthielt demnach nur Glykose. Demnach gehören sowohl die Zellulose der Zuckerrübe als auch jene der Ramie zu den sogenannten Dextrozelulosen, jedoch wird bei der Hydrolyse die Rübenzellulose bedeutend mehr humifiziert als die fast reine Zellulose aus Ramie. *Massot.*

W. Normann. Kupferalkalizellulose. (Chem.-Ztg. 30, 584 [1906].)

Bekanntlich geht Zellulose beim Merzerisieren in Natronzellulose über, Kupferhydroxyd geht mit Alkalilauge eine kupferarme Lösung ein. Bringt man Zellulose in eine solche Natronkupferlösung, so quillt die Zellulose auf und vereinigt sich sowohl mit Kupfer als auch mit Natrium zu einer vorläufig als Kupferalkalizellulose bezeichneten Verbindung. Die selbe lässt sich durch Auswaschen mit Natronlauge von der anhaftenden Kupferlauge befreien, ohne Zersetzung zu erleiden. Mit Wasser tritt Dissociation ein. Beim Vermischen von Kupferammoniumzelluloselösung mit Alkalilauge wird Kupferalkalizellulose niedergeschlagen, jedoch ist zu beachten, daß beim Vermischen von konz. Kupferammoniumzelluloselösung mit verhältnismäßig wenig Alkali keine Fällung eintritt, während mit konz. Alkalilösung sofort Abscheidung der Kupferalkalizellulose in festen glasklaren, blauen Massen erfolgt. Umgekehrt wird Kupfernatronzellulose von verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht angegriffen, während es von einem Überschusse konz. Ammoniaks leicht gelöst wird und beim Zusatz von Lauge wieder flockig ausfällt. Läßt man Kupferammoniumzelluloselösungen aus feinen Öffnungen in ein Laugenbad eintreten, so wie dies bei der Kunstseidefabrikation unter Verwendung von Säurebädern üblich ist, so erhält man glasklare, blaue, elastische Fäden, die sich bequem aufspulen lassen. Die Einwirkung der

Lauge ist auf solche feinen Fäden fast momentan beendet. Der in der Zellulolösung vorhandene Überschuss an Ammoniak und Kupfer wird dabei den Fäden durch die Lauge unter Blaufärbung der letzteren entzogen, während durch weitere Laugen oder Laugenammoniakaufgüsse sich den Fäden dann nur noch Spuren von Kupfer entziehen lassen. Läßt man verdünnte Säure auf diese Fäden einwirken, so erfolgt in wenigen Augenblicken Entfärbung und Zersetzung unter Zurücklassung der Zellulose in Fadenform. Im Gegensatz aber zu den direkt aus Ammoniakzellulose hergestellten Fäden, welche im Säurebade milchweiß aussehen, sind die aus der Natronverbindung erhaltenen Fäden auch nach ihrer Behandlung mit Säure glasklar und nur ganz minimal opalisierend. Die fortschreitende Einwirkung der Lauge von außen nach innen auf die aus der Öffnung austretenden Fäden zeigte sich schön an dickeren Fadensträngen, an welchen man die Umsetzung nicht hat zu Ende kommen lassen. Diese bestehen nach der Säurebehandlung aus feinen, milchweißen Fäden, entstanden durch Zersetzung der noch nicht in die Natronverbindung umgewandelten Zellulolösung, welche von einer glasklaren dickeren, durch Zersetzung der Kupfernatronzellulose entstandenen Hülle umgeben sind. Die Kupferalkalizellulose hat bereits Anwendung in der Industrie gefunden. *Massot.*

C. Beadle. Über das Leimen von Papier mit Viscose.

(Chem. News. 1906, 127.)

Neben den Einzelheiten der Viscosederstellung beschreibt Verf. die Art, in der die Viscose auf der Papiermasse niedergeschlagen werden soll. Die Kunst besteht darin, die Viscose so zu zersetzen, daß sie einen flockigen, anhaftenden Niederschlag bildet. Dies kann nicht durch Säuren geschehen, sondern durch Zusatz von schwefelsaurem Magnesium oder Zinksulfat. Auf diese Weise bleibt die Masse neutral. (D. h. es wird unlösliches Magnesium- bzw. Zinkhydrat niedergeschlagen. Ann. des Ref.)

P. Krais.

Th. Knösel. Abwässer der Zellstofffabriken. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 2869—2871 [1906].)

Nach Vogel gehen 10% der organischen Stoffe, entsprechend dem Sodaeverlust von 10% in die Abwässer über. Nach Knösel sind jedoch die Verlustquellen für die Soda sehr verschieden und bedingen nur zum Teil Verluste an organischer Substanz. Bei der Auflösung der wiedergewonnen Soda, mehr noch bei deren Kaustifizierung gehen Soda Mengen verloren; auch mechanische Verluste und solche in den Sodaöfen sind nicht zu vermeiden. Nach Knösel kann man nur 1% des Gesamtsodaeverlustes als Waschwasserverlust, der gleichzeitig Abgang organischer Stoffe bedeutet, annehmen. Dieser geringe Verlust kann durch rationelles Auswaschen des Zellstoffes (Shankverfahren) noch fast völlig beseitigt werden. Algenbildung ist nicht immer von den organischen Substanzen der Zellstofffabriken abhängig; es scheint der Kalkgehalt der Abwässer dazu in Beziehung zu stehen. *x.*

W. Ebert. Zellulose und Zellstoffholzfaser und verholzte Faser. (Papierfabrikant 4, 2099—2103 [1906].)

Der Verf. behauptet, Holzschliff durch ein vorläufig von ihm noch geheim gehaltenes Verfahren in ein

holzzellstoffartiges Produkt, das nach seinen Reaktionen ligninfrei ist, verwandeln zu können. Mit Rücksicht auf die teilweise chemische Aufschließung des Holzschliffes beim Heißschleifen und bei der Braunholzstoffbereitung wird folgende Klassifikation vorgeschlagen: Holzzellstoffe, Holzfaserhalbstoffe. A) Durch Schleifen gewonnen a) weißer Holzschliff, 1. Kultschliff, 2. Heißschliff; b) brauner Holzstoff 3. das Holz mit Wasserdampf vorgedämpft, 4. das Holz mit Wasser vorgekocht, 5. das Holz mit Lauge vorgekocht. B) Durch Kochen gewonnen: c) Zellulosen 6. das Holz mit Natronlauge vorgekocht, 7. das Holz mit Sulfatlaugen vorgekocht, 8. das Holz mit Sulfitlaugen vorgekocht.

x.

Giulio und Giovanni Tagliani. Zersetzung und Auflösung von Schlichten und Verdickungen. (Z. f. Farbenindustrie 5, 241—257 [1906].)

Die Verff. stellten sich das Ziel, die beste Methode zur Entfernung von Verdickungen festzustellen, welche auf irgend eine Art auf Gewebefasern während der Verarbeitung aufgetragen wurden. Zu den Verdickungen gehören Gewebeschlichten, Farbstoffverdickungen, Ätzverdickungen und Appreturlösungen. Zunächst wurden in dieser Richtung Versuche mit Hefe vorgenommen. Mit 1% Hefelösung wurde das für die Untersuchung bestimmte Gewebe gut getränkt, dann 12, 24, 36, 48—72 Stunden in der Lösung belassen, wobei Temperaturschwankungen durch diejenigen der äußeren Atmosphäre nicht ausgeschlossen wurden. Folgende Proben wurden untersucht: 1. Gute Rohbaumwolle, weiß, reich an Holzteilchen. 2. Durch Schimmelwucherungen beschädigte Baumwolle, weiß, mit gelben und grauen Flecken. 3. Gut gereinigte, gesponnene Baumwolle, schwach geschlichtet, weiß, sehr wenige Holzteilchen. 4. Durch Schimmelwucherungen beschädigte, gesponnene Baumwolle, weiß, wenige Holzteilchen, mit grauen Flecken. 5. In Wasser und auf Maschinen gewaschener Mitläufer, stark gefärbt, durch anhaftende Verdickungen noch sehr steif. 6. Ungewaschener Mitläufer (Stärkeverdickungen) stark gefärbt, sehr steif. 6a. Ungewaschener Mitläufer (Stärke, Gummi, Albuminverdickung) stark gefärbt, sehr steif. 7. Rohgewebe aus gesunder Baumwolle, schmutzig weiß, wenige Holzteilchen. 8. Rohgewebe aus Abfallbaumwolle mit wenigen Schimmelflecken, stark geschlichtet, braun und grau, beide reich an Holzteilchen. Für die Untersuchung der *diastatischen* Wirkung des Malzes auf die Baumwollproben wurde ein frischer Auszug des Malzes bereitet und dieser dann wie bei der Hefe zur Einwirkung gebracht. Ebenso wurde die Wirkung des käuflichen Präparates *Diastafor* zu den Versuchen herangezogen. Es zeigte sich nun, daß von den drei gebräuchlichen Gärungsprozessen derjenige mit *Diastafor*, welcher die Malz- und Hefegärung übertrifft, vorzuziehen ist, denn er löst und zerlegt nicht nur beinahe vollständig die Stärke, sondern auch die Stickstoff- und Proteinstoffe, welche den Komplex der Verdickungen bilden. In bezug auf die Hefegärung wird bei roher geschlichteter Baumwolle die Verflüssigung der Schlichte in 36 Stunden erreicht, während das Resultat sowohl bei gewaschenen als ungewaschenen Mitläufern als ein negatives bezeichnet werden muß. Aus diesem

Grunde ist auch die Hefegärung für Druckwaren nicht anwendbar. Die Behandlung mit Malz zeigt ungefähr die gleichen Resultate. Nach 48 Stunden konnte auf Rohware noch Stärke nachgewiesen werden, und selbst nach 72 Stunden zeigte die Jodreaktion noch erhebliche Mengen Stärke an. Auf gewaschenen Mitläufern ist die Stärke noch nach 48—72 Stunden zu erkennen, während die Auflösung auf ungewaschenen Mitläufern nach 48 Stunden eine vollständige sein kann, wenn sich andere organische Substanzen vorfinden, welche unter Umständen durch eintretende chemische Wirkungen zersetzt werden können. Auch der Malzgärung kommt gleich der Hefegärung nur ein beschränkter Wert zu, da sie sich wie diese nicht rasch genug äußert. *Diastafor* bewirkt die vollständige Verflüssigung der verschiedenen Stärkeverdickungen bei Schlichte in 3—6 Stunden und bei zusammengesetzten Verdickungen der Druckfarben die Aufschließung und Auflösung der Stärke und die Entfernung derselben von den Mitläufern schon in 12 Stunden, unter Umständen noch früher. Hinsichtlich der Wirksamkeit von *Mineralsäuren* zum Entfernen von Schlichten wurde bestätigt, daß verdünnte Säuren auch bei hoher Temperatur nicht eine so gründliche und rasche Zersetzung bedingen wie *Diastafor*. Wenn auch größere Konzentrationen der Säure bei anhaltender mäßiger Temperatur 30 oder bei 100° eine vollständige Verflüssigung der Stärke bewirken können, so ist doch eine solche Behandlung im Interesse der Haltbarkeit der Baumwolle zu vermeiden, dem Säurebad müßte wenigstens dann ein Alkalibad folgen. In ähnlicher Weise, wie die Säuren wirken auch die *Alkalien*, welche auf gewisse Verdickungen ein günstiges Auflösungsvermögen ausüben, während sie jedoch die Stärke langsamer aufschließen. Geringe Zusätze von Glycerin, Glykose usw. zu den Alkalilaugen führen zu sehr günstigen Resultaten bei der Auflösung von Schlichten und Verdickungen. Nach den Ergebnissen ihrer Untersuchungen teilen die Verff. die Methoden zur Entfernung von Schlichten usw. in solche ein, welchen der Vorzug zu geben ist, und in solche, welche zwar den gleichen Zweck erfüllen, jedoch etwas teuer sind oder eine längere Behandlung erfordern. Danach wäre sowohl in bezug auf rohe Baumwollstränge, rohe Baumwollgewebe, Mitläufer und Druckware *Diastafor* der Vorzug zu geben, während in zweiter Linie Alkalien empfohlen werden.

Massot.

M. Rudeloff. Untersuchung von zwei nach verschiedenen Verfahren hergestellten Sorten Linoleum. (Mitt. Kgl. Mater. Prüfungsamt. 24, 177 [1906]. Gr.-Lichterfelde, West.)

Bei der Herstellung von Linoleum ist bisher (nach engl. Patenten) gebräuchlich gewesen, beide Seiten der Gewebeunterlage zum Schutz des Gewebes vor Feuchtigkeit mit der Linoleummasse zu überziehen. Ein neues Verfahren, auf dessen Erzeugnisse sich die Untersuchungen des Verf.s beziehen, bezweckt, die Gewebeunterlage ohne doppelseitiges Bewälzen möglichst vollkommen und tief in die einseitig aufgetragene Linoleummasse einzubetten. Bezeichnet man das Linoleum des neuen Verfahrens mit A, des älteren mit B, so haben die Versuche des Verf.s folgendes ergeben: Die Gewebeunterlage ist bei A tiefer in die Masse eingebettet als bei B. Bei A ist

der Aufwand an Jute und Linoleummasse geringer. Die Ersparnisse an Jute betragen im Mittel 21%, an Linoleum 13,7%. Der Farbaufwand zum Streichen der Unterseite der Linoleumbahn war bei dem angewendeten Tauchverfahren für A 3,5mal so groß als für B. Er dürfte sich aber ohne Nachteil für das Erzeugnis durch Anwendung einer andern Streichweise vermindern lassen. — Der Widerstand der Linoleummasse gegen Abschleifen ist von dem Erzeugungsverfahren des Linoleums unabhängig. Die Biegungsfähigkeit ist bei gleichen Dicken für A größer als für B. — Die Linoleummasse dehnt sich bei Zutritt von Feuchtigkeit aus und zieht sich beim Trocknen wieder zusammen. Beim fertigen Linoleum wirkt die Längenänderung der Juteunterlage derjenigen der Linoleummasse entgegen, so daß Linoleum sich auch bei Zutritt von Feuchtigkeit verkürzt. Diese Verkürzung ist um so größer, je stärker die Unterlage im Verhältnis zur Dicke der Linoleummasse ist. — Bei wiederholtem Wechsel des Feuchtigkeitsgehaltes nimmt dessen Einfluß auf die Längenänderung der Linoleummasse sowohl, wie des fertigen Linoleums mit der Zahl der Wechsel zu. Die Verwendung dünner Jute für A birgt nicht die Gefahr in sich, daß die zum Trocknen aufgehängten Linoleumbahnen reißen oder sich wesentlich mehr dehnen als die Bahnen des Linoleums B.

Nn.

E. L. Sellegger. Beurteilung wenig bekannter Faserarten. (Wochenbl. f. Papierfabrikation **37**, 2786—2788. 3018—3021 [1906].)

Die Beurteilung neuer Fasern auf ihre Brauchbarkeit für die Papierfabrikation kann durch mikroskopische Untersuchung geschehen, wenn diese auf den gebleichten und ungebleichten Zustand ausgedehnt wird. Als Reagens auf Lignozellulosen dient Benzobraun, als solches auf reine Zellulose Benzazurin. *K o k o s f a s e r* eignet sich danach höchstens für Pappe, *A d a n s i o n a* für Packpapier (nach einer Anm. d. Redaktion wird sie viel für Schleifpapier verwendet). *Z u c k e r r o h r f a s e r* ist sehr brauchbar und hat bei der Geringwertigkeit des Bagassematerials für die tropischen Gegenden eine große Zukunft. Die *A g a v e f a s e r* ist ganz vorzüglich und liefert zudem die hohe Stoffausbeute von 62%. Der Neuseeländische Flachs gehört wegen Festigkeit und Geschmeidigkeit zu den allerbesten Fasern, läßt sich jedoch nur schlecht bleichen. Die *A n a n a s f a s e r* ist durch außerordentliche Feinheit und Biegsamkeit ausgezeichnet und dürfte sich für Seidenpapiere sehr gut eignen. x.

T. F. Hanausek. Untersuchungen von Faserstoffen und Geweben. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. in Wien 1905, 163 ff.)

Der Verf. beschreibt eine Reihe praktisch interessanter Untersuchungen auf diesem Gebiete, von welchen einige hier in Kürze wiedergegeben seien. I. In den letzten Jahren ist ein Fasermaterial im Gebrauch, welches wie Haare und Seide tierischer Abstammung ist und, wie es scheint, mit anderen Faserstoffen (Wolle und Hanf) versponnen wird. Es besteht aus den Fasern der tierischen Sehnen. Die Sehnenfasern bilden ein fast wolliges Konvolut, das aus breiteren und seidig glänzenden und schwächeren, oft mit Abzweigungen versehenen Fasern zusammengesetzt ist. Die Sehnen, am Ursprungs- und Anheftungsende der Muskeln ent-

wickelt, sind ein strangförmiges, fibröses Gewebe, das aus parallelen, wellenförmig gebogenen Bindegewebsfasern, die sich zu Bündeln ersten, zweiten und dritten Grades vereinigen, besteht. Im Mikroskop ist die Sehnenfaser an den überaus regelmäßig wellenförmig gebogenen Faserbündeln leicht zu erkennen. Das daraus mit Schafwolle gesponnene Garn weist einen hohen Grad von Zugfestigkeit auf und fühlt sich etwas rauh an. Die Länge der technischen Faser ist je nach dem Grade ihrer Feinheit, also nach dem Grade ihrer Zerteilung sehr verschieden, selbsttredend vor allem von der Länge der Sehne abhängig, der sie entstammt. Gröbere Fasern von der Stärke mittlerer Hanffasern erreichen eine Länge von 18 cm, feinere, die von den abstehenden Faserzellen stets rauh sind, sind nur höchstens 3—4 cm lang. Im Gemisch mit weißer Schafwolle leuchten die stärkeren Sehnenfasern durch den auffallend seidigen Glanz hervor. Ein Gemisch mit Sehnenfasern und Hanf läßt schon mit freiem Auge die beiden Fasern unterscheiden, indem die weißen, hell seidig glänzenden Sehnenfasern vor dem graugelblichen Hanf scharf abstechen. 2. Eine interessante Frage betraf die Zusammensetzung von fünf S a i t e n p r o b e n, ob sie tatsächlich aus Darmsaiten hergestellt seien. Das Untersuchungsergebnis war ein überraschendes. Nur zwei Proben bestanden aus Darmsaiten. Kocht man eine Probe, so zerfällt die Saite in fünf Stücke, deren jedes ein Darmrohr ist. Die Saiten sind trocken, gelb, stark gedreht, nicht glasig gallertig, wenig durchscheinend, verkürzen sich beim Kochen auf ein Drittel der Länge und quellen stark. Ganz anders sieht die dritte Probe aus. Die Saiten sind auffallend glatt, starkglänzend, fast glasig gallertig durchscheinend; verkürzen sich beim Kochen nicht und zerfallen in etwa 50 feine Fasern. Diese erweisen sich als echte Seide. Die Seidenfäden wurden gedreht und dann von außen mit einem Leimüberzug versehen. An der vierten Probe war die Drehung nur wenig deutlich sichtbar; die Saiten höchst auffallend glatt, starkglänzend, glasig durchscheinend, blau gelblich, sehr schwer zu schneiden, lassen sich durch einfaches Kochen in Wasser nicht in Fasern auflösen, erst in verd. Kalilauge zerfällt der Faden. Es ist wieder echte Seide, und zwar Rohseide (die beiden Drüsenfäden stets in innigem Zusammenhang), die durch und durch geleimt ist, daher die glasige und überaus glatte Beschaffenheit. Die fünfte Probe weicht von den vorbeschriebenen gänzlich ab: Die Saiten sind viel dicker, sehr steif, glasig gallertig, fast durchsichtig, glänzend gelblich, die Drehung schwach angedeutet. Die Saite macht den Eindruck einer homogenen Masse und ist sehr leicht zu schneiden. In verdünntem Alkali gekocht, entsteht eine dicke, leimige Masse, die trocken erhitzt den übeln Geruch von tierischem Leim aufweist. In Wasser gekocht, zerfällt die Saite in dicke, fast kantige, farblose Fäden, die im Mikroskop eine sehr feine Längsstreifung zeigen, in Jod gelb, in Schwefelsäure braun mit sehr deutlicher Streifung. In kaltes Wasser 24 Stunden eingelegt, wird sie weiß, undurchsichtig und läßt sich in zahlreiche Fäden auflösen. Diese ziehen sich in dem Augenblick, als das Wasser unter dem Deckglas zu kochen beginnt, blitzschnell zusammen. Es sind also Gelatinefäden, wahrscheinlich mit Formaldehyd

gehärtet. Mithin bestanden zwei Proben aus Darm-saiten, eine aus echter Seide mit Außenleimung, eine aus echter Seide mit Innenleimung und eine aus gehärteten Gelatinefäden.

Massot.

Samuel Marschik. Moderne Methoden und Instrumente zur Prüfung von Textilprodukten. (Z. f. ges. Textilind. 9, 401 ff. 1906. Brünn.)

Nach Besprechung der Eigenschaften der Gespinnste und der Gewebe wendet sich der Verf. zunächst zu der Untersuchung der Gespinnste. Zur Bestimmung einer Strahnlänge behufs nachfolgender Nummerbestimmung dienen die Präzisions-Garnsortierhaspel, die mit Zählwerk und Meßfuhr, sowie einem Glockensignal ausgestattet sind, das vor Erreichung der Strahlänge anschlägt, damit man die genaue Länge einhalten kann. Mit Hilfe des Meßhaspels läßt sich ermitteln, ob ein Strahn die vorgeschriebene Länge besitzt, um wieviel ein Strahn Zwirn kürzer läuft, als ein Strahn Garn, wie viel Garn auf einem Kops sich befindet. Zur Bestimmung der Feinheit d. G. dienen die Garnwagen, welche die Garnnummer mit einem ziemlich genauen Durchschnittswerte angeben, wenn eine genügende Garnlänge zur Probe genommen wird. Die Methode besitzt mancherlei Unzulänglichkeiten. Unter den gebräuchlichsten Garnwagen (Saladinische Mikrometergarnwage, Staubische Garnwage, Garnwage von Stübchen-Kirchner) wird der Saladinischen Wage, welche nach dem Prinzip der Garnsortierwagen für Strahne gebaut ist, der Vorzug gegeben. Zur Bestimmung des Titers von Seide und Kunstseide bedient man sich der Titriermaschinen. Unter denselben wird diejenige von Carl Hamel in Schönau-Chemnitz kurz beschrieben. Eine objektive Prüfung der Gleichtäglichkeit der Garne ermöglicht der in neuester Zeit von Eduard Herzog erfundene und von ihm bezeichnete Garnqualitätstests-Meßapparat. — Der erste und wichtigste Grundsatz bei der Prüfung der Festigkeit und Dehnung der Garne ist der, daß die Untersuchung ebenso erfolgt wie die Beanspruchung bei der Verwendung. In dem Streite, ob Einzelprüfungen oder Gebindprüfungen zu wählen seien, stellt sich der Verf. unbedingt auf die Seite der Einzelprüfungen. Früher wurde fast allgemein die Stahlfeder, entweder als Spiralfeder oder Flachfeder oder Bogenfeder zur Kraftmessung benutzt. Bei den neuen Instrumenten ist man von der Anwendung der Feder vollständig abgekommen und benutzt ausschließlich Hebelbelastung (Gewichtsbelastung) zur Spannung der Garne. Dadurch sind die Meßinstrumente zu eigentlichen Präzisionsinstrumenten geworden. Während der automatische Festigkeits- und Dehnungsprüfer (System A um und) und der Schopfersche Festigkeitsprüfer nur eine Untersuchung mit einem einzigen Faden ermöglichen, und die Feststellung eines verlässlichen Mittelwertes zeitraubend ist, lassen sich mit dem nach Moserops Patent von Cook & Co. in Manchester gebauten Maschine für „Single thread testing“ 80 bis 160 Untersuchungen hintereinander ausführen, so daß man einen zuverlässigen Mittelwert erhält. Eine Periode, während welcher 80 oder 160 Proben ausgeführt werden, dauert 10 oder 20 Minuten, während dessen alle Operationen automatisch er-

folgen und auch selbsttätig ausgerechnet werden. Zur Prüfung der Drehung der Garne und Zwirne dienen für Seide der „Compteur d'apprêt“, ein Instrument von Henry Baer & Co. in Zürich, sowie ein Drehapparat mit Dehnungsmesser von Louis Schopper in Leipzig, der zur Ermittlung der Anzahl Drehungen bestimmt ist, die ein Gespinst haben muß, um die genügende Festigkeit zu erhalten, sowie um die durch die Drehung des Fadens entstandene Verkürzung zu bestimmen. — Die Untersuchung der Gewebe ist nicht so mannigfaltig wie die der Gespinnste. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Prüfung der Länge und Breite, Fadenzahl, Gewicht, Festigkeit, Dehnung, Widerstand gegen Abnutzung. Von besonderem Werte für Gewebeprüfungen sind selbsttätige Registrieraufzähler, welche die Kraftdehnungskurve oder das sogenannte Zerreißdiagramm aufzeichnen. Erwähnt werden das Stoffdynamometer von M. Schoch & Co., das Stoffdynamometer (System A um und), Schoppers Stoffprüfer, Stoffprüfmaschine der Maschinenfabrik Goodbread in Manchester. Zur Prüfung des Widerstandes eines Stoffes gegen Abnutzung ist ein besonderer Apparat von Adolf Seipka konstruiert. Die Abhandlung schließt mit einem Anhang über die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit.

Massot.

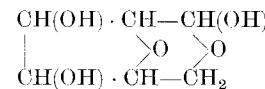
A. Bolis. Systematische Prüfung seidenglänzender Fasern. (L'Industria Tessile e Tintoria, 7, 216.)

Wenn die geprüfte Faser in KOH löslich ist, so ist Seide vorhanden. Findet dagegen keine Lösung statt, wird mit Löwenschem Reagens (15 Teile CuSO_4 in 150 H_2O und 10 Teilen Glycerin) behandelt. — Tussahseide ist partiell löslich und liefert mit Mohlschem Reagens (20 Teile α -Naphthol in 100 Teilen Alkohol) eine gelbe Färbung. Ist dagegen die Faser ganz unlöslich und liefert mit Mohlschem Reagens eine violette Färbung, so liegt merzerisierte Baumwolle oder künstliche Seide vor. Während die erste mit Diphenylaminsulfat eine gelbliche Färbung liefert, wird Chardonnay-Seide intensiv blau gefärbt.

Bolis.

A. G. Green und A. G. Perkin. Notiz über die Konstitution der Baumwolle. (J. chem. soc. 88, 811 [1906].)

Als das höchst acetylierte Produkt der Zellulose ist bis jetzt ein Tetraacetat angesehen worden von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{OCOCH}_3)_4$. Die von Green vorgeschlagene Konstitutionsformel für Zellulose:



enthält aber nur drei freie Hydroxylgruppen, und nach ihr sollte nur ein Triacetyl-derivat entstehen. Es wurde, um diese Frage aufzuklären, die in der üblichen Weise dargestellte höchst acetylierte Zellulose auf drei verschiedene Weisen analysiert. In allen drei Fällen wurden Zahlen erhalten, die der Triacetylzellulose entsprechen, und die Verf. sind der Ansicht, daß diese ohne Zweifel als das höchst acetylierte Produkt angesehen werden muß, das ohne Hydratisierung erhältlich ist. Das Triacetat entspricht also, wie das Trinitrat und Tribenzoat, dem Vorhandensein von drei freien Hydroxylgruppen im Zellulosemolekül. Green's Formel soll nur den einfachsten Typ der Zellulose darstellen, wie sie etwa

z. B. in Cuproammoniumlösung existieren mag. Die Zellulose in den Faserstoffen kann entweder als ein physikalisches Aggregat dieser Moleküle oder als ein polymeres Gebäude einer Anzahl von C_6 -Komplexen angesehen werden, die durch ihre Sauerstoffatome verbunden sind.

P. Krais.

J. Merrit Matthews. Das Waschen der Baumwolle.

(Nach dem englischen Original von „The Journal of the Franklin Institut 162, 25—30.)

Die natürlichen Verunreinigungen der Rohbaumwollfaser bringen es mit sich, daß die Baumwolle zwecks weiterer Verarbeitung einem Reinigungsprozesse unterworfen werden muß, soweit eine Bleichung, Beizung oder Färbung in Frage kommt, während die Begleitkörper den Kardier- und Spinnprozeß eher begünstigen.

In der Rohbaumwolle sind etwa 5% Fremdkörper enthalten, die als Nichtzellulosematerialien zu betrachten und folgendermaßen klassifizierbar sind:

1. Baumwollwachs von großer Ähnlichkeit mit Carnaubawachs, einen Überzug über die Faser bildend. Dasselbe ist unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Äther und veranlaßt den wasserabstoßenden Charakter der Baumwollfaser, bewirkt aber auch gleichzeitig einen gewissen Grad von Elastizität beim Spinnprozeß.

2. Eine Fettsäure vom F. 55,5° vermutlich Margarinsäure oder ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure.

3. Zwei braune Farbstoffe von stickstoffhaltiger Beschaffenheit. Der eine davon löst sich leicht, der andere schwer in Alkohol.

4. Pektinsäure, eine leichte, gelbe, amorphe Substanz, in Wasser mit saurer Reaktion löslich, ihrer Beschaffenheit nach Gelatine oder Gummi etwas ähnlich und als Hauptbestandteil der Verunreinigungen aufzusassen.

5. Eiweißbestandteile von unbekanntem Charakter. Der Verf. fügt auch Bemerkungen über den Bau der Faser selbst bei. Unter der Wachslage befindet sich ein sehr dünnes Hautgewebe, welches gleichfalls die Faser bedeckt. Diese Haut besteht jedenfalls aus einem Umwandlungsprodukt der Zellulose unter dem Einfluß von Luft und bildet die Grenzfläche der darunter ruhenden Zelluloseschicht. Auch in dem inneren Teile der Faser befindet sich als Wand des zentralen Lumens ein sehr dünnes Hautgewebe, welches vermutlich denselben Charakter aufweist wie die Außenhaut.

Zur Reinigung der Baumwolle gibt es zwei Hauptwege. Erstens können Alkalien wie Soda, Ätznatron oder Kalk Verwendung finden, wobei die Wachsbestandteile in Emulsion gebracht und entfernt werden, das Pektin und andere Stoffe denselben Weg gehen. Zweitens kann die Benutzung von Ölen, wie Türkischrotöl, sulfuriertes Baumwollsamenöl, stattfinden, um die Wachsbestandteile aufzunehmen und leicht von der Faser zu entfernen. Obgleich die übrigen Verunreinigungen nur sehr wenig durch diesen Prozeß berührt werden, erreicht man doch, daß die Baumwolle wasserabsorptionsfähig wird und sich leicht färben läßt.

Schließlich kann es in bestimmten Fällen beim Färben, wo der Farbstoff sehr langsam und egal auf

die Faser zieht, und diese daher sehr lange im Bade gelassen werden kann, vorkommen, daß ein vorausgehendes Auswaschen der Baumwolle unterlassen werden darf, da das kochende Wasser denselben Effekt veranlaßt. Baumwolle, welche kalt zum Färben kommen soll, bedarf einer sehr gründlichen Reinigung, um gleichmäßige Färbungen zu ermöglichen. Auch Garne, welche aus Macco hergestellt sind, erfordern eine gründlichere Vorbehandlung wie gewöhnlich, da in ihnen der Gehalt an fett- und wachsartigen Körpern ein größerer als in den anderen Baumwollgarnsorten ist.

Nachdem der Verf. seine Aufmerksamkeit dem bekannten Bäuchprozeß mit Hilfe von Alkalien zugewendet hat, kommt er auf die Wirkung verschiedener alkalischer Reagenzien beim Netzen der Baumwolle vor dem Färben zu sprechen. Bei Verwendung einer guten, reinen Seife netzt sich die Baumwolle leichter als bei dem Gebrauche von Sulforizinoleaten. Die besten Resultate wurden mit Olivenöseife, etwas minderwertigere mit Palmöl und Oleinsäifen erzielt.

Unter den ölartigen Produkten, welche zum Waschen der Baumwolle empfohlen werden, sind neben den sulfurierten vegetabilischen Ölen Präparate unter den Namen Frankhausen, Salvin usw. auf dem Markte anzutreffen, welche nicht selten einen kleinen Gehalt an Mineralölen, Alkali, Seife, Talg usw. aufweisen. Die Menge Öl, welches dem Bade zuzugeben ist, beträgt etwa 1—2% auf das Gewicht der Baumwolle berechnet und kann in manchen Fällen direkt zum Farbbade hinzugegeben werden. Bei Verwendung von basischen Farbstoffen darf zur Vermeidung unlöslicher Verbindungen dieser Zusatz nicht stattfinden, auch ist bei vorausgeganger Behandlung mit Öl und beabsichtigter nachfolgender Beizung mit Tannin eine sorgfältige Reinigung der Ware im besonderem Bade vorzunehmen.

Massot.

A. Wickardt. Das Filzen der Wolle. (Zeitschrift f. Textilind. 1, 126 [1906].)

Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Ursachen, welche das Filzen der Wolle hervorrufen, zu ermitteln, und kommt auf Grund derselben zu dem Schluß, daß es zwei Faktoren sind, die den Walkprozeß ermöglichen, erstens die Längenverschiebung der einzelnen Wollhaare vermöge der schuppigen Oberfläche derselben und zweitens das Bestreben derselben, sich unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, Wärme und Druck, also den beim Walken gegebenen Bedingungen aufzurollen und zu kräuseln. Um dieses Ergebnis nachzuprüfen, sollen weitere Versuche mit Wolle und anderen Haaren angestellt werden, über deren Ausfall seinerzeit berichtet wird.

Massot.

Verfahren zur Herstellung von Kupferhydroxydzellulose. (D. R. P. 174 508 vom 23./2. 1905. Zusatz zum Patent 162 866. J. P. Beimberg A.-G. in Barmen-Rittershausen.)

Das Verfahren des Hauptpatentes 162 866 zur Herstellung einer haltbaren ammoniaklöslichen Kupferhydroxydzellulose wird dahin abgeändert, daß das Zellulosematerial statt mit Kupfermetall mit Kupferhydroxydul gemischt der Einwirkung von Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lösung der Zellulose herbeiführenden Menge Wasser ausgesetzt wird.

Cf.

Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fasern.
(D. R. P. 179 772. Vom 6./8. 1905 ab. Dr. E. Thiele & R. Linkmeyer, Brüssel.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus Zellulosekupferoxydammoniaklösungen in bekannter Weise mittels neutraler oder alkalischer Bäder erhaltenen Fasern während der Entfernung der Kupferverbindungen durch Säuren oder dgl. einer gleichzeitigen starken Streckung ausgesetzt werden. Es sollen auf diese Weise Fäden von hohem Seidenglanz und ganz besonderer Weichheit erhalten werden.

Cl.

Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier u. dgl.
(Nr. 175 664. Kl. 8n. Vom 26./6. 1903 ab. Dr. Leon Lilienfeld in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man das Material mit einer gefärbten oder ungefärbten Lösung von Zellulose oder Zellulosederivaten, z. B. Nitrozellulose (Zellulosenitraten), Zelluloid, Viskose, Zelluloseacetaten usw., in Mischung mit fein gepulvertem, gefärbtem oder ungefärbtem Glimmer bedruckt oder ganz überzieht und in bekannter Weise fertig macht. —

Das Verfahren ergibt wirklich seidenähnliche Glanzeffekte in beliebigen Farben, während bei dem bisher üblichen Auftragen von fein gepulverten Metallen in einem geeigneten Bindemittel nur metallische Effekte erzielt werden konnten. Die Kombination von Glimmer und Zellulosederivaten ist unbedingt erforderlich, andere Bindemittel in Verbindung mit Glimmer oder andere Pigmente in Verbindung mit Zellulosederivaten geben den gewünschten Effekt nicht.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes. (Nr. 178 644. Kl. 39b. Vom 18./8. 1904 ab. Marie Joseph-Roger Teillard Rancilhac de Chazelles in Abbeville [Frankreich].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von Viskose in dünner Schicht auf Verstärkungseinlagen zum Gerinnen und zur Trockne bringt. —

Bei der Herstellung wird in der Weise verfahren, daß man dabei die Einlage in das entsprechend vorbereitete Grundmaterial eintaucht, dieses mit den üblichen Koagulierungsmitteln zum Gerinnen bringt und dann trocknen läßt. Als gewebeartige Einlagen benutzt man Baumwolle, Jute, Hanf, Seide, Wolle, Rößhaare usw., auch Metallgeflechte. Aus der erhaltenen Masse können durchsichtige Wasserleitungsröhren, Zeltleinen, Wände, Fenster, Trinkgefäße usw. hergestellt werden.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung celluloidartiger Massen.
(Nr. 180 208 vom 9./8. 1905. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.)

Das Verfahren besteht darin, daß man symmetrisches Methylbenzoyltrichloranilid mit Nitrocellulose in bekannter Weise verarbeitet. Als Beispiel ist angegeben: 30 Gewichtsteile symmetrisches Methylbenzoyltrichloranilid werden mit 100 Gewichts-

teilen Nitrocellulose unter Zusatz von Alkohol gemischt und in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Cl.

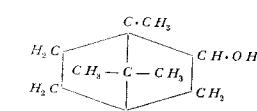
Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen. (Nr. 174 914. Kl. 39b. Vom 16./7. 1905 ab. Dr. Friedrich Raschig in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von zelluloidähnlichen Massen, gekennzeichnet durch den völligen oder teilweisen Ersatz des Kampfers durch Cyklohexanon und dessen Homologe, Cyklohexanol und dessen Homologe oder Gemische von diesen Hexanonen und Hexanolen. —

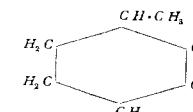
Die bisher vorgeschlagenen Kampferersatzmittel für die Zelluloidfabrikation haben wohl ein genügendes Lösungsvermögen für die Nitrozellulose, nicht aber die anscheinend beim Kampfer vorhandene chemische Verwandtschaft zu ihr, die erforderlich ist, um beide dauernd zusammenzuhalten. Die vorliegend verwendeten Produkte dagegen besitzen in der Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Kampfer, wie ein Vergleich der Formeln zeigt:



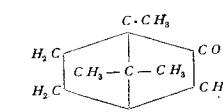
1-Methylcyklohexanol (2)



Borneokampfer



1-Methylcyklohexanon (2) Gewöhnlicher Kampfer



Die Körper werden durch Reduktion der Phenole erhalten, und zwar kann man auch das bei der Reduktion der rohen Carbonsäure erhältliche Gemisch benutzen. Vor dem Kampfer haben sie den Vorzug des angenehmen Geruchs. Das erhaltene Zelluloid ist hart und transparent.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung künstlicher, glänzender Fäden. (D. R. P. 175 296 vom 7./4. 1904 ab. La Société Generale de la soie artificielle Linkmeyer, Société Anonyme in Brüssel.)

Das Verfahren besteht darin, daß man eine Kupferoxydammoniakzellulösung von möglichst niedrigem Ammoniakgehalt, wie sie z. B. durch Kneten der Masse im Vakuum erhalten wird, durch feine Öffnungen in eine saure oder erwärmte Gas- oder Dampfumphosphäre austreten läßt. Das Verfahren soll in folgender Weise ausgeführt werden: Eine Kupferoxydammoniaklösung, welche etwa 7% Zellulose enthält, wird filtriert und dann der Wirkung eines starken Vakuums ausgesetzt, wobei es vorteilhaft ist, die Masse zu rühren oder zu kneten. Nachdem der Ammoniakgehalt der Lösung so weit gesunken ist, daß eine entnommene Probe in angesäuerte Luft schnell erstarrt, wird die Lösung nochmals filtriert und dann durch feine Öffnungen einer entsprechenden Düse in eine saure Gas- oder Dampfumphosphäre, z. B. erwärmte Salzsäuredämpfe ausgepreßt. Den Gasen gibt man zweckmäßig dieselbe Bewegungsrichtung wie den Fäden, die letzteren können beim Austritt aus den Düsen auch noch feiner aus gezogen werden.

Cl.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

H. D. Gibbs. Flüssiges Methylamin als Lösungsmittel. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 241.)

Die vielen zwischen Wasser und flüssigem Ammoniak als elektrolytischen Lösungsmitteln bestehenden Analogien haben den Verf. veranlaßt, Methylamin, das sich zu Ammoniak wie Methylalkohol zu Wasser verhält, zu untersuchen. Er hat dabei gefunden, daß es eine sehr ausgedehnte lösende Kraft besitzt. Es vereinigt sich mit vielen anorganischen Salzen und organischen Verbindungen in Form von Kristallisationsmethylamin und bildet mit gewissen Salzen Lösungen, welche eigenartige Leitfähigkeitskurven aufweisen. D.

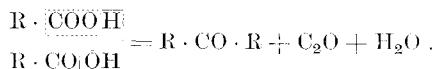
G. Poncio. Über Kohlenstofftetrabromid. (Gaz. chim. ital. 36, 149 [1906].)

Nach Verf. kann Kohlenstofftetrabromid nach der Wallaechschen Methode, d. h. durch Wirkung von einer Lösung von Brom, in Ätznatron auf eine sehr verd. Lösung von Aceton in Wasser in guter Ausbeute gewonnen werden. Verf. hat auch gefunden, daß CBr_4 durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Diacetyl dioxim entsteht. CBr_4 zersetzt sich mit Wasser bei 200° . Bolis.

Hugo Haehn. Eine neue Bildungsweise der Ketone.

(Mitgeteilt von H. Partheil. Arch. d. Pharmazie 244, 234—239. 2./5. [25./5.] 1906. Königsberg i. Pr.)

Leitet man die Dämpfe von Monocarbonsäuren über erhitztes Calciumcarbid, so erhält man neben anderen Produkten Ketone. Die Ketonbildung geht nach folgender Gleichung vorstatten:



Es wird gleichzeitig der Beweis geführt, daß das Calciumcarbid aus zwei Molekülen Säure Wasser abspaltet und nicht, wie man vermuten könnte, die entstandene Calciumbasis mit den Säuredämpfen unter Salzbildung reagiert, wonach das Entstehen der Ketone als Produkt der Liebig-Dumaschen Kalksalzdestillation anzusehen wäre. Weiter wird im Text die praktische Ausführung der Calciumcarbiddestillation genau beschrieben. Destillationen wurden ausgeführt mit Ameisen-Essig-, Propion-, n-Butter-, Isovalerian- und Benzoesäure. Ameisensäure liefert kein Keton, sondern zerfällt in Kohlenoxyd und Wasser. Essigsäure gibt ein bei 62° konstant siedendes Gemisch von Aceton und einem primären Alkohol wahrscheinlich Methylalkohol. Aus 50 g Propionsäure wurden 10 g reines Diäthylketon erhalten. n-Buttersäure lieferte eine Ausbeute von 30% an Dipropylketon. Aus 50 g Isovaleriansäure erhielt Verf. 15 g Rohketon. Bei dunkler Rotglut reagiert Calciumcarbid auch mit Benzoesäure unter Bildung von Benzophenon. Die Ausbeuten hängen wesentlich von der Reaktions-temperatur ab. Aus diesem Grunde sollen künftig hin die Carbiddestillationen mit konstanter Heizquelle ausgeführt werden. Fr.

Die Einwirkung von Säurechloriden auf Gemische von Aminen. F. B. Dains (Washburn College,

Topeka, Kansas). (J. Am. Chem. Soc. 18, 1183 [1906].)

Verf. findet, daß bei einer stärkeren Differenz in der Basizität zwischen zwei Aminen vorwiegend oder sogar ausschließlich das Acylderivat des stärker basischen Amins neben dem salzauren Salz des weniger basischen gebildet wird. Unter Basizität resp. Negativität ist hier nicht der durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit meßbare Grad von Negativität, sondern lediglich die mehr oder weniger leichte Substituierbarkeit der Amidwasserstoffatome zu verstehen. Die Versuche wurden teils in Wasser, teils in inaktiven Lösungsmitteln vorgenommen. Immer wurden äquimolekulare Mengen der betr. Amine angewandt. Die Resultate sind kurz folgende: Ammoniak, Äthylamin und Benzoylchlorid gaben Äthylbenzamid und Ammoniumchlorid. Ammoniak, Anilin und Benzoylchlorid gaben Benzanilid und Ammoniumchlorid. Ammoniak, o-Toluidin und Benzoylchlorid gaben o-Benzotoluid und Ammoniumchlorid. Ammoniak, m-Brom-p-toluidin und Benzoylchlorid gaben Benz-m-brom-p-toluid und Ammoniumchlorid. Ammoniak, Phenylhydrazin und Benzoylchlorid gaben Dibenzoylphenylhydrazid, Phenylhydrazin und Ammoniumchlorid. Anilin, Äthylamin und Benzoylchlorid gaben Benzanilid und Äthylaminchlorhydrat. Anilin, o-Toluidin und Acetylchlorid gaben Acetanilid und o-Toluidin-chlorhydrat. Ebenso wurde mit Succinylchlorid lediglich Succinylanilid und kein Succintoluid erhalten, mit Benzoylchlorid wurde hauptsächlich Benzanilid und o-Toluidinchlorhydrat neben kleinen Mengen von o-Benzotoluid erhalten und Anilin. Anilin, p-Toluidin und Acetylchlorid gaben Acetanilid und p-Toluidinchlorhydrat. Entsprechende Resultate wurden mit Pseudocumidin bzw. Phenylhydrazin in Mischung mit Anilin erhalten. Umgekehrt verlief der Prozeß, wenn Amine verwandt wurden, die basischer sind als Anilin. So gaben Anilin und m-Nitranilin mit Benzoylchlorid Benzoyl-m-Nitranilin neben Anilinsalz und etwas unverändertem m-Nitranilin. Anilin und p-Bromanilin gaben mit Benzoylchlorid hauptsächlich p-Brombenzanilid und Anilinsalz. In analoger Weise verliefen die Reaktionen, wenn m-Brom-p-toluidin, o-Anisidin, p-Phenetidin, m-Xyldin mit Anilin gemischt acyliert wurden. Ebenso gab Anilin und α -Naphtylamin mit Acetylchlorid hauptsächlich α -Acetnapthalid, mit Benzoylchlorid α -Benzoyl-napthalid, und β -Naphtylamin verhielt sich analog. Orthotoluidin und Paratoluidin mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung gaben p-Acettoluid und o-Toluidin, während mit Benzoylchlorid eine Mischung von o- und p-Benzotoluid resultierte. Die nähere Erforschung des Einflusses der o-, p- und m-Stellung behält sich der Verf. vor. P. Krais.

Edward S. Johnson. Über die Bestimmung von Kohlenstoffbisulfid und Gesamt-schwert im Benzol des Handels. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 243—244.)

1. Bestimmung von Kohlenstoffbisulfid. Die ansehnend am meisten verbreitete Methode beruht auf der Umwandlung von Kohlenstoffbisulfid mittels alkoholischem Kali zu Kaliumxanthat. Letzteres wird zu xanthogensaurem Kupfer (cuprous

xanthate) und dieses zu CuO umgewandelt. Über die Zusammensetzung des sogenannten cuprous xanthate herrscht große Unsicherheit. Entspricht sie der Formel $(\text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Cu}_2$, so muß sich das Verhältnis des daraus gewonnenen CuO zu dem bei der Bildung des xanthogensauren Salzes verbrauchten CS_2 auf 1,0 : 0,9563 stellen. Ma c a g n o hat das Verhältnis 1,0 : 1,931 dafür gefunden, also eine mehr als doppelt so große Menge. Ähnliche Resultate sind von anderen erhalten worden. Verf. hat eine Reihe von Experimenten ausgeführt, bei welchen gegebene Mengen Kohlenstoffbisulfid in reinem Benzol aufgelöst wurden, um das Verhältnis unter bestimmten leicht realisierbaren Verhältnissen festzustellen: im Durchschnitt erhielt er 1,0 : 1,750. Die Faktoren, welche das Verhältnis am stärksten beeinflussen, sind, soweit die bisherigen Arbeiten erkennen lassen, die Größe des Xanthatniederschlages und die Länge der Zeit, während welcher er den Mutterlängen ausgesetzt ist. Unter Beibehaltung bestimmter Verhältnisse lassen sich angeblich sehr zufriedenstellende analytische Resultate erzielen. 2. Bestimmung von Gesamt-schwefel in Benzol. Diese erfolgt in der Weise, daß die Probe in einem Wasserstoffstrom verdampft, und die Dämpfe in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt werden, worauf die Verbrennungsprodukte in ein geeignetes Absorptionsmedium geleitet werden, sodaß der Schwefel auf gewöhnliche Weisen bestimmt werden kann. Verf. beschreibt eine neue Form eines Verbrennungsapparates.

D.

J. Tröger und M. Franke. Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazobenzolsulfat. (Arch. d. Pharmacie 244, 307—312. 11./8. [20./7.] 1906. Braunschweig.)

Beim Diazotieren von 15 g Anilin in Gegenwart von 3—500 g Wasser und 50 g konz. H_2SO_4 und nachherigem Einleiten von SO_2 -Gas scheidet sich die blutrote Sulfosäure der Formel:

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NSO}_3\text{H}$ als voluminöse Masse aus. Letztere schließt noch anorganische Salze und organische Nebenprodukte ein, läßt sich aber nicht durch Auskochen mit Wasser reinigen, weil sie bereits in der Kälte etwas in Wasser löslich ist. Als organische Nebenprodukte treten hierbei zuweilen das Sulfazid



und phenolartige Körper auf. Die Reinigung der Sulfosäure geschieht am besten auf die im Text beschriebene Weise übers Ammoniumsalz,



Fr.

J. Tröger und F. Schaub. Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-m-toluolechlorid bzw. -sulfat. (Arch. d. Pharmacie 244, 302 bis 307. 11./8. [20./7.] 1906. Braunschweig.)

Nach früheren Mitteilungen entsteht beim Einleiten von SO_2 -Gas in eine aus m-Toluidin bereitete Diazo-lösung eine blutrote Sulfosäure von folgender Konstitutionsformel:



Erwähnte Sulfosäure wird jedoch auf diese Weise nie rein erhalten; sie schließt stets anorganische und organische Produkte ein. Zur Reinigung erwähnter Sulfosäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{SO}_3$ empfehlen Verff., das Roh-

produkt, wie es bei Einwirkung von SO_2 auf Diazo-m-toluolsalz in wässriger Lösung entsteht, durch Auskochen mit Wasser zu reinigen und das so gereinigte Produkt im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Die Analysen einer Reihe von Salzen der Sulfosäure bestätigen die schon früher aufgestellte unitäre Formel für dieselbe: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{SO}_3$.

Fr.

Bestimmung des Paraffingehaltes im Anthracen.

(The Oil and Colourm. Journ. Nr. 409, 487 [1906].)

Zur Bestimmung kleiner Mengen Paraffin im Anthracen schlägt Verf. folgende Arbeitsweise vor: 10 g S werden mit 108 ccm konz. H_2SO_4 im Becherglas auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt und nach dem Erkalten in 400 ccm kalten Wassers gegossen. Die Lösung wird zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt; der Petrolätherauszug wird zunächst mit der halben Volumenmenge 5%igem Alkali, dann viermal mit $\frac{1}{8}$ seines Volumens kalter konz. Schwefelsäure und endlich mit Wasser zur Entfernung der Säure gewaschen. Der Petroläther wird aus tariertem Kolben abdestilliert; der Rückstand gibt, mit 10 multipliziert, den Prozentgehalt an Paraffin.

Nn.

M. E. Léger. Über das Hordenin, ein neues aus den Gerstenkeimen, den sogenannten Touraillons, isoliertes Alkaloid. (Bll. Soc. chim. Paris (3) 35—36, 235—239. [1906]. Paris.)

Touraillon ist in Frankreich eine Bezeichnung für den Wurzelkeim des Darrmalzes der Brauereien, benannt nach dem Apparate, in dem das Darren der Gerste stattfindet. Das Alkaloid Hordenin ist im Ätherextrakte erwähnter Keime enthalten und wird durch Umkristallisieren in Alkohol rein gewonnen. Die Ausbeute beträgt je nach der Darrtemperatur 2,23—5,0 %. Hordenin besitzt das Molekulargewicht 165 und die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$, es ist mit Ephedrin isomer, stellt aber keine sekundäre sondern eine tertiäre Base vor. Es kristallisiert beim langsamem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in farblosen, durchscheinenden, orthorhom-bischen, wasserfreien Prismen vom F. korr. 117,8°. Bei 140—150° beginnt es nach Art des Kampfers zu sublimieren, bei 110° treten bereits merkliche Verluste ein. Es ist also oberhalb 100° flüchtig. Die alkoholische Lösung des Hordenins ist optisch inaktiv, desgleichen die wässrige Lösung des Sulfates. Das Alkaloid selbst ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, weniger leicht in Benzol, dagegen schwer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in der Kälte in Benzinen. In Tetrachlor-kohlenstoff löst es sich beim Erwärmen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder daraus aus. Hordenin zeigt die Eigenschaften starker Basen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es nicht. Durch Kaliumcarbonat wird es weder in der Kälte, noch in der Wärme, noch beim Schmelzen angegriffen. Dagegen reduziert es Permanganat in der Kälte und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. An Salzen stellte Verf. dar: 1. Das Sulfat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, in prismatischen Nadeln, löslich in warmem Alkohol von 80°, dagegen weniger löslich in 95%igem. 2. Das Chlor-hydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, sehr leicht löslich in Wasser; aus Alkohol von 90° kristallisiert es in feinen, wasserfreien Nadeln. 3. Das Brom-

hyd r a t, $C_{10}H_{15}NO \cdot HBr$, in Form prismatischer, wasserfreier Nadeln, die sehr leicht in Wasser, hingegen weniger in 90%igem Alkohol löslich sind. 4. Das J o d h y d r a t, $C_{10}H_{15}NO \cdot HJ$, lange prismatische wasserfreie Nadeln, deren Löslichkeit in Wasser und Alkohol geringer als beim Bromhydrat ist. Von D e r i v a t e n stellte Verf. folgende dar: 1. Das J o d m e t h y l a t, $C_{10}H_{15}NO \cdot CH_3J$, kurze, mattweiße Prismen. 2. Das A c e t y l derivat. 3. Die Jodwasserstoffverbindung des Acetylhordeinins, $C_{10}H_{14}(C_2H_3O)NO \cdot HJ$; letztere stellt tafelförmige, in Alkohol leicht lösliche Kristalle vor. Die K o n s t i t u t i o n des Hordenins hat Verf. bis jetzt nur dahin aufgeklärt, daß das N-Atom tertiar ist, und der Sauerstoff in Hydroxylform sich findet. Außerdem besitzt die Base ausgeprägten Phenolcharakter. Über die physiologischen Eigenchaften des Hordeninsulfates ist bereits durch M. L. C a m u s¹⁾ berichtet worden. Fr.

G. B. Frankforter und H. M. Newton. Eine chemische Untersuchung von Curare. (Transactions Am. Chem. Society, Ithaca, 28.—30./6. 1906; nach Science 24, 199.)

Die Verf. haben die verschiedenen Formen dieses Pfeilgiftes untersucht, wozu sie sich Proben des von den Indianern hergestellten rohen Stoffes durch

jahrelange Bemühungen verschafft haben. Die analytischen Resultate dieser Proben weichen sehr voneinander ab. Die Menge der darin enthaltenden anorganischen Stoffe hält sich zwischen 15 und 68%. In einem oder zwei Fällen war der Stoff physiologisch vollkommen unwirksam. Die Reaktionen wiesen auf ein Alkaloid mit deutlichen basischen Eigenschaften hin. Kristallinische Verbindungen wurden nicht dargestellt, die Analyse der aus den Platin-doppelsalzen dargestellten Base ließ jedoch erkennen, daß die Formel für das Alkaloid noch zweifelhaft ist, trotzdem dasselbe gegenwärtig ausgedehnte Anwendung in der Medizin findet. Die von S a c h s für die freie Base angegebene Formel war durch eine Analyse des Platindoppelsalzes erhalten worden. Die Formel von P r e y e r ist unrichtig, da der analysierte Stoff eine große Menge anorganischer Stoffe enthält. Auf Grund der bisherigen Arbeiten schließen die Verf., daß die in Curare oder Curarin enthaltene freie Base mehr komplexer Natur ist als die Formel von S a c h s angibt. D.

L. Vanino und F. Hartl. Über einige neue organische Doppelsalze mit Wismutchlorid.¹⁾

Verf. stellten nachstehende Doppelsalze aus organischen Verbindungen mit Wismutchlorid dar:

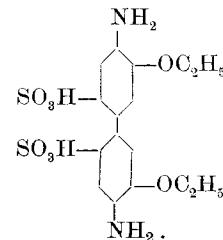
L a r f. N r.:	Bezeichnung	Formel	Kristallsystem bzw. -form
1	Diphenylaminwismutchlorid	$NH(C_6H_5)_2BiCl_3$	monoklin.
2	p-Nitrosodiphenylaminwismutchlorid	$(C_6H_5)_2N \cdot NO \cdot BiCl_3$	rhombisch, glänzende Nadeln.
3	2 - Nitrosodimethylanilin - 3 - wismutchlorid	$2C_6H_4 \cdot NO \cdot N(CH_3)_2 \cdot 3BiCl_3$	mikrokristallinisches Pulver.
4	Aldehydammoniakwismutchlorid	$(CH_3 \cdot CH \cdot NH)_3 \cdot 3BiCl_3$	anscheinend regulär.
5	Methylaminchlorhydratwismutchlorid	$3CH_3 \cdot NH_2 \cdot CH \cdot 2BiCl_3$	hexagonal; lange verfilzte Nadeln.
6	Rheumatinwismutchlorid	$C_{34}H_{34} \cdot N_2 \cdot O_7 \cdot 2BiCl_3$	kleine verfilzte Nadeln.
7	Chinapheninwismutchlorid	$2CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ O \cdot C_{20}H_{23}N_2 \cdot O \end{cases} \cdot 5BiCl_3$	dicke unvollkommen ausgebildete Täfelchen.
8	Piperazinwismutchlorid	$2NH \begin{cases} / CH_2 - CH_2 \\ \backslash CH_2 - CH_2 \end{cases} NH \cdot 3BiCl_3$	kleine quadratische Kristalle.

Zu 6. sei ergänzend erwähnt, daß Rheumatin die Formel: $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO \cdot C_{20}H_{23} \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH)$ besitzt. Die Darstellungsverfahren und Analysenwerte sind im Text ersichtlich. Physiologische Versuche wurden bisher über diese Körper nicht angestellt. Fr.

Verfahren zur Darstellung einer Di-o-phenetidindisulfosäure. (Nr. 174 497. Kl. 12g. Gr. 34. Vom 31./10. 1905 ab. A.-G. für Anilin-fabrikation in Berlin. Zusatz zum Patent 172 106 vom 25./5. 1905.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 172 106 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer Di-o-anisidindisulfosäure, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung einer Di-o-phenetidindisulfosäure an Stelle des Di-o-anisidins hier Di-o-phenetidin mit rauchender Schwefelsäure und unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung sulfuriert. —

Die Sulfonierung verläuft ebenso glatt wie die des Di-o-anisidins nach dem Hauptpatent. Das Produkt hat wahrscheinlich die Formel



Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Anetholoxid und Isosafrolyd. (Nr. 174 496. Kl. 12g. Gr. 14. Vom 9./6. 1905 ab. Dr. Paul Höring in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

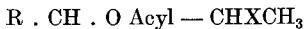
¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 8./1. 1906.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 244. 25./5. 1906. Berlin.

Anetholoxyd und Isosafroloxyd, darin bestehend, daß man die Oxyhalogenverbindungen des Anethols bzw. des Isosafols von der Formel

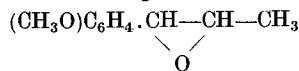


(worin R den Rest $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ — bzw. $(\text{CH}_2\text{O}_2) : \text{C}_6\text{H}_3$ — und X Halogen bedeutet) oder deren Säureester

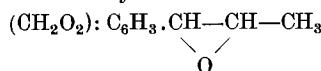


(worin Acyl einen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäurerest bedeutet) der Einwirkung von Alkali unterwirft. —

Die Oxyhalogenverbindungen werden durch Erhitzen der Dihalogenverbindungen mit wässrigem Aceton zweckmäßig in Gegenwart von gekörntem Marmor erhalten. Die entsprechenden Acylverbindungen bilden sich aus den Dibromiden der Propenylphenoläther durch Einwirkung der Alkalialze der Fettsäuren oder aromatischen Carbonsäuren. Die Bildung des Anetholoxys



bzw. des Isosafroloxyds

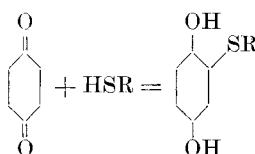


verläuft sehr leicht, die Reaktion ist insofern überraschend, als die den Oxyverbindungen entsprechenden Alkyläther durch Einwirkung von Alkali leicht in Propenyläther R · C(O-Alkyl) · CH · CH₃ und dann in Ketone R · CO · CH₂CH₃ übergehen, so daß man im vorliegenden Falle eine analoge Reaktion hätte erwarten können. — *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons, sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten. (Nr. 175 070. Kl. 12b. Gr. 18.

Vom 26./5. 1907 ab. *Badische Anilin- und Soda fabrik* in Ludwigshafen a. Rh.)
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons, sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten, welche die Gruppe — S · R (wobei R ein Säureradikal bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten bzw. der entsprechenden Sulfide, darin bestehend, daß man die betreffenden p-Chinone mit Verbindungen der Formel H · S · R behandelt, mit Ausnahme des Falles, daß, gemäß den Angaben der Patentschrift 120 560, unmittelbar 2 Mol. Thioschwefelsäure auf 1 Mol. Benzochinon zur Einwirkung gelangen. —

Die Reaktion verläuft zunächst im Sinne der Gleichung



worin R ein Säureradikal bedeutet. Durch Oxydation erhält man das entsprechende Chinon, das wiederum mit dem Schwefelungsmittel reagieren kann usw., bis sämtliche Wasserstoffatome substituiert sind. Dabei können die Chinone selbst als Oxydationsmittel dienen, so daß man je nach den Versuchsbedingungen als Endprodukt entweder einfache oder gleich mehrfach thiosubstituierte Derivate erhalten kann. Am glattesten verläuft die Re-

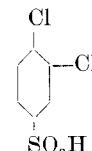
aktion bei den chlorierten Chinonen, was um so weniger zu erwarten war, als durch die Chinonsauerstoffatome die Chloratome sonst leicht beweglich werden, so daß man ihre Substitution hätte erwarten können. Die Thioderivate können durch Verseifung bzw. Reduktion in die Merkaptane und diese in die Disulfide übergeführt werden, die wiederum mit Chinonen Dihydrochinonmonosulfide ergeben. Bei Anwendung der Trithiokohlensäure als Schwefelungsmittel entstehen solche Sulfide direkt. Man kann auch Derivate mit verschiedenen Thioresten darstellen. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen beschrieben.

Karsten.

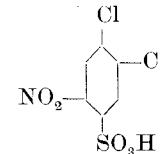
Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure, sowie der bei der darauffolgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren. (Nr. 175 022. Kl. 12o. Gr. 23. Vom 29./1. 1907 ab. *A.-G. für Anilinfabrikation* in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure, sowie der bei der darauffolgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Salze der Nitrosäuren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser oder die durch Reduktion entstehenden entsprechenden Aminosäuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der freien Sulfosäuren in Wasser von einander trennt. —

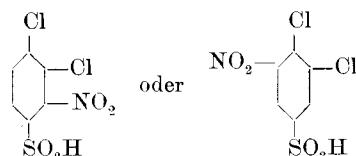
Die aus der o-Dichlorbenzolsulfosäure



(Patent 137 119) durch Nitrieren nach Patent 153 299 erhältliche Nitrosulfosäure bzw. deren Reduktionsprodukt wird durch vorliegendes Verfahren in zwei Isomere zerlegt, deren eines die Konstitution



besitzt, während dem anderen entweder die Formel



zukommt. Die o-Stellung der Nitrogruppe zum Chlor in letzterer folgt daraus, daß die Diazoverbindung der Amidosäure beim Eintragen in Soda ein Chloratom gegen Hydroxyl austauscht. Die Trennung der Nitrosulfosäuren beruht auf der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der ersten und der Leichtlöslichkeit desjenigen der zweiten Säure. Die entsprechenden Amidosäuren werden dadurch getrennt, daß die erstere Säure selbst in Wasser schwerer löslich ist als die zweite.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren. (Nr. 171 789. Kl. 12o. Gruppe 23. Vom 16./9. 1905 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf aromatische Substanzen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und ähnlich wirkenden Substanzen, darin bestehend, daß man die Reaktion ohne Erwärmung durch Halogenwasserstoff einleitet und nach beendigter Reaktion die gebildete Arylsulfinsäurealuminiumverbindung durch alkalische Mittel zerlegt. —

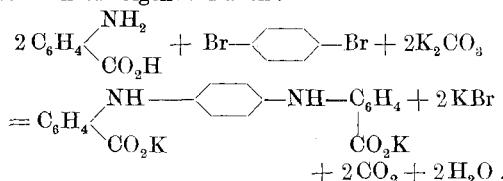
Während beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Erwärmung nur geringe Mengen Benzolsulfinsäure erhalten werden, weil die Bildung der Benzolsulfinsäurealuminiumchloridverbindung nicht vollendet wird, und dieses Zwischenprodukt für die Gewinnung der Benzolsulfinsäure als wertlos verworfen wurde, da es sich in der Kälte schwer löst und beim Erwärmen mit Wasser zersetzt, wird nach vorliegendem Verfahren die Sulfinsäure in fast theoretischer Ausbeute und sehr rein erhalten, wenn man die Reaktionsmasse in Wasser eingießt, mit Alkali zerlegt und aus der alkalischen Lösung nach zweckmäßiger Konzentration mit Säure ausfällt.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren. (Nr. 173 523. Kl. 12q. Gr. 6. Vom 21./2. 1905 ab. Fräulein Dr. Irma Goldberg in Genf und Dr. Fritz Ullmann in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren, darin bestehend, daß man Anthranilsäure auf Brombenzol oder dessen p-substituierten Derivate, sowie auf *a*-Bromnaphtalin bei Gegenwart von Kupfer oder dessen Verbindungen einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft beispielsweise bei p-Dibrombenzol folgendermaßen:



Eine katalytische Wirkung des Kupfers ist bisher nur bei Orthohalogenderivaten bekannt gewesen. Daß sie auch bei gewissen p-Derivaten möglich ist, ist überraschend, weil in diesen sonst das Halogen fester gebunden zu sein pflegt, wie es tatsächlich z. B. auch bei den p-Halogenbenzoësäuren der Fall ist. Das Verfahren ist mit anderen Aminen als der Anthranilsäure nicht durchführbar. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoësäuren aus den entsprechenden Kresolen. (Nr. 170 230. Kl. 12q. Vom 27./5. 1905 ab. Dr. Paul Friedländer und Dr. Oscar Löw-Beier in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoësäuren aus den entsprechenden Kresolen, darin bestehend, daß man die Kresole mit Metallocyden bzw. Superoxyden bei Gegenwart überschüssiger Ätzalkalien auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Das Verfahren verläuft glatt, während ohne den Zusatz der Metallocyde oder Superoxyde infolge der hohen Temperatur die Reaktion nicht glatt gelingt, weshalb die Oxydation der Methylgruppen nach vorheriger Esterifizierung der Hydroxylgruppen ausgeführt wurde, was aber technisch nicht in Frage kommt. Als oxydierende Zusätze dienen z. B. Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Eisenoxyd, Kupfersuperoxyd. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Ebonit, Horn, Zelluloid und dgl. durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd. (Nr. 173 990. Kl. 39b. Gr. 8. Vom 23./4. 1905 ab. William Henry Story in London.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Ebonit, Horn, Zelluloid und dgl. durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Formalin mit Carbolsäure etwa im Verhältnis von drei zu fünf Gewichtsteilen miteinander vermischt und in einem lose verschlossenen oder mit Rückflußkühler versehenen Gefäß einige Zeit kocht, bis die Masse eine milchige Beschaffenheit angenommen hat, worauf man diese in einem offenen Gefäß so lange weiter kocht und eindampft, bis sie zähe und dickflüssig geworden ist, und sie schließlich bei einer Temperatur von etwa 80° bis zur vollständigen Erhärtung trocknet.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Erhitzung der Reaktionsmasse unter Abschluß von Luft und Licht oder unter Verwendung einer darüberliegenden Schicht von Öl vornimmt, zum Zwecke, ein Endprodukt von heller Farbe zu gewinnen.

3. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man der Mischung der Reaktionsmassen kleine Mengen von Metallsalzen oder gewisse Öle (Rizinusöl, Mandelöl, Olivenöl und dgl.) oder Farbstoffe oder Pigmente hinzufügt, zum Zwecke, ein durchsichtiges bzw. gefärbtes Produkt zu erhalten. —

Durch das Verfahren wird infolge der besonderen Bedingungen die Anwendung von Säure bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd unnötig gemacht, ebenso auch die bei älteren Verfahren notwendig gewesenen Lösungsmittel, wie Alkohol, Glycerin, Aceton und dgl. (vgl. Patente 112 685 und 140 552). *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen. (Nr. 173 522. Kl. 12q. Gr. 33. Vom 8./12. 1904 ab. Dr. Franz Sachs in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen, darin bestehend, daß man Naphtholsulfosäuren mit Natriumamid zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenter Stoffen, bei höherer Temperatur verschmilzt. —

Der Ersatz der Sulfogruppe durch die Aminogruppe mittels Natriumamid ist bisher nur bei der Benzolsulfosäure und der Benzoldisulfosäure bekannt gewesen, bei denen aber die Reaktion wenig glatt verläuft, so daß die Amine nur in geringer Menge oder sogar nur spurenweise entstehen. Bei dem vorliegenden Verfahren verläuft die Reaktion vollständig glatt. Indifferente Stoffe, die zum Luftabschluß und als Verdünnungsmittel dienen, sind

z. B. Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe, Chinolin und dgl. Das Verfahren ist näher beschrieben für die Naphtolsulfosäuren 2,7, 1,5, 1,8, 2,6, 2,8
Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1 . 4 - Dioxy naphtalins. (Nr. 173 730. Kl. 12g.

Gr. 17. Vom 9./9. 1905 ab. *B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a f a b r i k i n L u d w i g s h a f e n a. R h.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1 . 4 - Dioxy naphtalins, darin bestehend, daß man das 1 . 4 - Dioxy naphtalin so lange mit einem Esterifizierungsgemisch aus Alkohol und Mineralsäure behandelt, bis es vollständig oder nahezu vollständig verschwunden ist. —

Die Alkylierung phenolartiger Substanzen ist zwar an sich bekannt, doch konnte bei den Dioxy-derivaten entweder überhaupt keine Alkylierung erhalten werden, oder es bildeten sich die Dialkyläther. Nach vorliegendem Verfahren entstehen dagegen glatt die Monoalkylderivate des 1 . 4 - Dioxy naphtalins, die z. B. zur Herstellung von Farbstoffen verwendbar sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1 - Diaz o - 2 - oxy - und 2 - Diaz o - 1 - oxy naphtalinsulfosäuren (bzw. deren Anhydriden). (Nr. 171 024. Kl. 12g. Vom 5./3. 1904 ab. *A n i l i n f a r b e n - u n d E x t r a k t - F a b r i k e n v o r m. J o h. R u d. G e i g y i n B a s e l.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1 - Diaz o - 2 - oxy - und 2 - Diaz o - 1 - oxy naphtalinsulfosäuren (bzw. deren Anhydriden), darin bestehend, daß man auf 1 - Amino - 2 - oxy - bzw. 2 - Amino - 1 - oxy naphtalinsulfosäuren oder deren saure Salze, bei Abwesenheit freier Mineralsäuren, Nitrite in Gegenwart von Kupfer- oder Eisensalzen einwirken läßt.

Bisher wurden die Sulfosäuren des 1 - Amino - 2 - oxy naphtalins allgemein als undiazotierbar angesehen. Von denen des 2 - Amino - 1 - oxy naphtalins sind zwar einige diazotierbar, doch ist die Ausbeute mangelhaft, bzw. nicht festgestellt. Die freie salpetrige Säure wirkt hauptsächlich oxydierend. Die Anwendung von Nitrit ohne Gegenwart von Mineralsäure ergibt zwar eine Diazotierung, doch tritt daneben immer noch in großem Umfange Oxydation ein. Bei vorliegendem allgemein anwendbaren Verfahren wird die Diazotierung beschleunigt, und gleichzeitig die Oxydation fast oder ganz unterdrückt, was besonders bei Cuprisalzen, die als Sauerstoffüberträger bekannt sind, nicht zu erwarten war. Auch Cuprosalze wirken, indem sie zunächst zu Cuprisalzen oxydiert werden. Ferro- und basische Ferrisalze sind bei gewissen 2 - Amino - 1 - naphtol-sulfosäuren nicht verwendbar. In anderen Fällen sind sie ebenso wie Kupfersalze brauchbar. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1 - Diaz o - 2 - oxy - und 2 - Diaz o - 1 - oxy naphtalin (bzw. deren Anhydriden). (Nr. 172 446. Kl. 12g. Gruppe 11. Vom 9./8. 1904 ab. *A n i l i n f a r b e n - u n d E x t r a k t - F a b r i k e n v o r m. J o h. R u d. G e i g y i n B a s e l.* Zusatz zum Patente 171 024 vom 5./3. 1904; s. vorstehendes Ref.

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 171 024 geschützten Verfahrens, darin be-

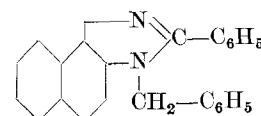
stehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Aminoxy naphtalinsulfosäuren hier zwecks Darstellung von 1 - Diaz o - 2 - oxy - und 2 - Diaz o - 1 - oxy naphtalin (bzw. deren Anhydriden) die entsprechenden o - Aminonaphtole mit Nitriten in Gegenwart von Kupfersalzen behandelt. —

Die nach vorliegendem Verfahren in Gegenwart von Kupfersalzen gelingende Diazotierung war bisher nicht möglich, vielmehr trat Naphtochinonbildung ein. Die erhaltenen Diazooxyde, die zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen benutzt werden sollen, sind sehr lichtempfindlich. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der 5 - Oxynaphtobenzaldehydin- und 5 - Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure. (Nr. 172 981. Kl. 12p. Gr. 9. Vom 7./4. 1905 ab. *L e o p o l d C a s s e l l a & C o. G. m. b. H. i n F r a n k f u r t a. M.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 5 - Oxynaphtobenzaldehydin- und 5 - Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, darin bestehend, daß man Benzaldehyd bzw. m - Amino- oder m - Nitrobenzaldehyd mit 1 . 2 - Diamino - 5 - naphtol - 7 - sulfosäure im Verhältnis von 2 : 1 Molekülen in wässriger Lösung oder Suspension erwärmt und bei Anwendung der Nitroverbindung das Kondensationsprodukt reduziert.

Während die Bildung des Naphtobenzaldehydins



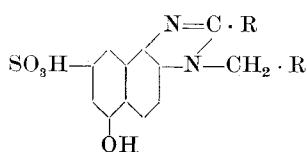
aus 1 . 2 - Naphtylendiamin und 2 Mol. Benzaldehyd verhältnismäßig schwierig verläuft, und zunächst nur die Monobenzylidenverbindung gebildet wird, liefern die aus geeignet konstituierten Azoderivaten erhältlichen 1 . 2 - Naphtylendiaminoxy sulfoderivate mit Leichtigkeit die Kondensationsprodukte mit 2 Mol. Benzaldehyd oder dessen Substitutionsprodukten. Die mittels m - Amino-, bzw. - Nitrobenzaldehyd erhältlichen Aminoderivate können mit Diazokörpern in alkalischer Lösung zu Azoderivaten vereinigt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der 5 - Oxynaphtomonooaminobenzaldehydin-7-sulfosäure. (Nr. 175 023 Kl. 12p. Gr. 9. Vom 24./10. 1905 ab. *L e o p o l d C a s s e l l a & C o. G. m. b. H. i n F r a n k f u r t a. M.* Zusatz zum Patente 172 981 vom 7./4. 1905.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 172 981 geschützten Verfahrens zur Darstellung der 5 - Oxynaphtobenzaldehydin- und 5 - Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung der 5 - Oxynaphtomonooaminobenzaldehydin-7-sulfosäure zunächst 1 Mol. 1 . 2 - Diamino - 5 - naphtol - 7 - sulfosäure entweder mit 1 Mol. Benzaldehyd oder m - Amino - (m - Nitro -) benzaldehyd bei Gegenwart von Bisulfit kondensiert und auf die entstandene Monobenzylidenverbindung 1 Mol. m - Amino - (m - Nitro -) benzaldehyd, bzw. auf die Mono - amino - (m - nitro -) benzylidenverbindung 1 Mol. Benzaldehyd einwirken läßt und gegebenenfalls die Nitrogruppe reduziert.

Während bei dem Verfahren des Hauptpaten-

tes Oxy naphtobenzaldehydinsulfosäuren der allgemeinen Formel

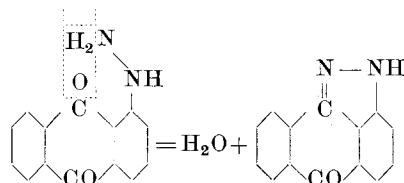


(R = Phenyl oder Aminophenyl) erhalten werden, in denen die beiden mit R. bezeichneten Radikale gleich sind, ermöglicht das vorliegende Verfahren die Einführung zweier verschiedener Radikale, indem zunächst eine Monobenzylidenverbindung als Zwischenprodukt entsteht. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Anthrachiunderivaten. (Nr. 171 293. Kl. 12p. Vom 31./7. 1904 ab. Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, welche den Charakter von Pyrazolabkömmlingen zeigen, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 163 447 erhältlichen Hydrazinderivate der Einwirkung von Wärme bzw. von wasserentziehenden oder kondensierend wirkenden Mitteln so lange aussetzt, bis keine Hydrazinreaktion mehr festgestellt werden kann. —

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema :



Sie geht sehr leicht vor sich, vielfach schon beim Kochen der wässerigen Lösung des salzauren Hydrazins, beim Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von salzaurem Anilin und dgl. Wenn zwei Hydrazinreste in 1,5- oder 1,4-Stellung vorhanden sind, so erfolgt doppelte Ringschließung nacheinander. Bei Benutzung der Sulfosäuren wird gleichzeitig die Sulfogruppe abgespalten. Die erhaltenen Pyrazole sind beständige, schwach basische Körper und sollen zur Darstellung von Farbstoffen oder therapeutischen Mitteln dienen. Näher beschrieben sind das Pyrazol aus 1-Oxy-4-hydrazinanthrachinon, das einseitige Pyrazol aus 1,5-Dihydrazinanthrachinon und das zweiseitige aus 1,5-Disulfodihydrazinanthrachinon. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons. (Nr. 172 930. Kl. 12o. Gr. 10. Vom 23./8. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons, darin bestehend, daß man die sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte des Anthrachinons und seiner Derivate mit Aldehyden der aromatischen oder aliphatischen Reihe in schwefelsaurer Lösung kondensiert. —

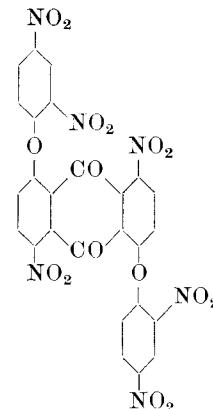
Während andere aromatische Hydroxylverbindungen mit Aldehyden hydroxylierte Di- und Triphenylmethanderivate ergeben, liefern Anthranole

und Oxanthranole mit Aldehyden in Alkali unlösliche Produkte, die also keine Oxydi- bzw. Triphenylmethanderivate sein können. Sie sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen. Näher beschrieben ist die Kondensation von Anthranol mit Benzaldehyd und Paraldehyd. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α -Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern. (Nr. 170 728. Kl. 12g. Vom 20./3. 1904 ab. Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α -Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern, darin bestehend, daß man die gemäß Patent 158 531 (s. diese Z. 18, 1076 [1905]) darstellbaren Aryläther der Oxyanthrachinone bzw. deren Sulfosäuren mit Nitrierungsmitteln behandelt. —

Die Nitrierung verläuft einheitlicher als die der entsprechenden Oxyanthrachinone selbst. Die Produkte haben die wertvolle Eigenschaft, durch verseifende Agentien glatt in die p-Nitroderivate der α -Oxyanthrachinone überzugehen. Bei der Nitrierung wird zunächst die Seitenkette und dann die p-Stellung angegriffen; wenn die Seitenketten bereits stark sulfonierte sind, so tritt die Nitrogruppe unmittelbar in die p-Stellung ein. Z. B. entsteht aus Anthrarufindiphenyläther das Nitroderivat



Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone. (Nr. 171 588. Kl. 12o. Gruppe 17. Vom 16./8. 1904 ab. Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone, darin bestehend, daß man die Urethane der Aminoanthrachinone mit Nitrierungsmitteln im Überschuß behandelt. —

Das Verfahren ermöglicht die Einführung von mehr als einer Nitrogruppe in Monoaminoanthrachinone und von mehr als zwei Nitrogruppen in Diaminoanthrachinone. Die erhaltenen Urethane der Dinitroaminoanthrachinone und Tetranitrodiaminoanthrachinone liefern durch Verseifen diese letzteren selbst, die als Ausgangsmaterial für Farbstoffe von Bedeutung sind. Durch Reduktion erhält man daraus Triaminoanthrachinone und Hexaaminoanthrachinone. Die einzelnen Produkte sind in ihren Eigenschaften näher beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen am Stickstoff substituierten Alkyl- oder Arylderivaten. (Nr. 175 024. Kl. 12g. Gr. 37. Vom 28./12. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen in der Aminogruppe substituierten Alkyl- oder Arylderivaten, darin bestehend, daß man Anthrachinon- α -sulfosäure mit Ammoniak oder aliphatischen bzw. aromatischen Aminen behandelt. —

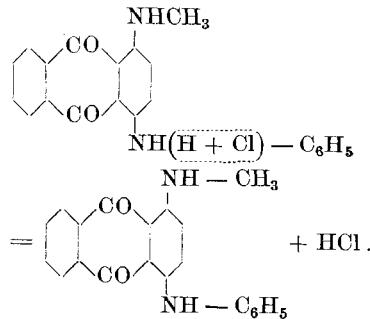
Die Anthrachinon- α -monosulfosäure wird nach Patent 149 801 erhalten. Die Austauschbarkeit der α -Sulfogruppe war nicht vorauszusehen, da über ihr Verhalten bisher nichts bekannt war, und bei den β -Sulfosäuren teils kein Austausch eintritt, teils gleichzeitig andere Reaktionen auftreten.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Arylaminanthrachinonen und deren Derivaten. (Nr. 175 069. Kl. 12b. Gr. 37. Vom 10./1. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Arylaminanthrachinonen und deren Derivaten, darin bestehend, daß man auf Aminoanthrachinone oder deren Derivate Halogenbenzole oder deren Derivate bei Gegenwart von Metallsalzen einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft z. B. nach der Gleichung



Zweckmäßig werden salzsäurebindende Mittel zugesetzt. Dies war nicht ohne weiteres zu erwarten, da bisher nur die Substitution von Anilin- bzw. Naphtalinderivaten, und zwar auch nur durch o-Chlor- und o-Brombenzoësäure, bekannt war und nach früheren Literaturangaben angenommen werden mußte, daß Halogenbenzole mit Aminen nur unter sehr energischen Reaktionsbedingungen und wenig glatt reagieren.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und -trisulfosäuren. (Nr. 170 329. Kl. 12o. Vom 6./11. 1903 ab. R. Wedekind & Co., m. b. H., in Uerdingen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und -trisulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die anthrachinon- α -monosulfosäuren Salze mit rauchender Schwefelsäure in Abwesenheit von Quecksilber behandelt. —

Während bei Gegenwart von Quecksilber 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure entsteht, bildet sich bei vorliegendem Verfahren hauptsächlich 1,7-

neben 1,6-Disulfosäure und einer noch nicht näher erforschten Trisulfosäure. Trisulfosäuren sind bisher in der Anthrachinonreihe überhaupt noch nicht dargestellt worden, und bei dem Versuch, die aus β -Monosulfosäure erhältlichen 2,6- und 2,7-Disulfosäuren weiter zu sulfonieren, tritt Zerstörung ein. Das nach vorliegendem Verfahren erhältliche Gemisch geht durch Verschmelzen mit Kalkmilch unter Druck bei Zusatz von Chlormalzium und Salpeter (franz. Pat. 336 938) in ein Gemisch von 1,7- und 1,6-Dioxyanthrachinonen neben 25% Dioxyanthrachinonmonosulfosäure über, die sich als wasserlösliche Verbindung leicht abtrennen und aussalzen läßt. Letztere gibt auf vorchromierter Wolle echte feurige, rotviolette Färbungen. Die Dioxyanthrachinone lassen sich mit heißem Kalkwasser trennen, in dem die 1,6-Verbindung leicht löslich ist.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinizarinen. (Nr. 172 105. Kl. 12g. Gruppe 38. Vom 5./6. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinizarinen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Chlorphthalsäuren, die nicht mehr als 1 Atom Halogen in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, insbesondere 4,5-Dichlorphthalsäure und 3-Chlorphthalsäure, mit Hydrochinon kondensiert. —

Die Herstellbarkeit vorliegender Produkte war umso weniger vorauszusehen, als nach den Angaben der Literatur schon die nichtsubstituierte Phthalsäure mangelhaft reagieren sollte. Die neuen Körper sollen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe. (Nr. 174 984. Kl. 12o. Gr. 8. Vom 18./4. 1905 ab. Badische Anilin- und Soda fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man in der Seitenkette dihalogenisiertes β -Methylanthrachinon oder dessen Derivate mit konz. Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure behandelt. —

Während die Behandlung des Ausgangsmaterials mit alkoholischem Kali, Erhitzen mit Wasser oder Kochen mit Pottaschelösung nicht in analoger Weise wie bei dem Benzalchlorid zu dem entsprechenden Aldehyd führt, gelingt die Reaktion glatt nach vorliegendem Verfahren. Die Aldehyde sollen als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung dienen.

Karsten.

erfahren zur Darstellung von 1.2.2'.1'-Anthrazin. (Nr. 172 684. Kl. 12p. Gr. 6. Vom 11./8. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1.2.2'.1'-Anthrazin, darin bestehend, daß man β -Anthramin mit Ätzalkalien auf höhere Temperatur erhitzt. —

Das bisher schwer erhältliche 1.2.2'.1'-Anthrazin kann nach vorliegendem Verfahren leicht erhalten werden und soll als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Farbstoffen dienen. *Karsten.*