

## b) Argentinische Zucker.

Auch aus Argentinien wird nicht viel zu erwarten sein, falls die gegenwärtigen Zustände anhalten. In der dort bestehenden Krise übersteigt der Konsum die Produktion.

Die Produktion war im Jahre 1905: 137 090 t  
" " " " " 1906: 118 817 t  
Vorräte am 1. Januar 1906: 11 959 t  
" " 1. Januar 1907: 3 779 t

## Zuckerproduktion Argentiniens:

1898	79 431 t
1899	103 333 t
1900	115 934 t
1901	165 314 t
1902	126 440 t
1903	141 284 t
1904	130 092 t
1905	137 090 t
1906	118 817 t
1907	125 000 t (?)

## c) Spanien

hat eine Zuckererzeugung von bloß 100 000 t; diese Industrie ist wohl noch sehr ausdehnungsfähig, und prämierter Zucker könnte in ziemlichen Quantitäten nach England geworfen werden.

## Westindien.

Die Rohrzuckerproduktion Westindiens mit Britisch Guyana (Demerara) zeigt folgende Tafel:

1900	237 800 t
1901	283 950 t
1902	301 550 t
1903	290 250 t
1904	263 450 t
1905	255 650 t

Hiervon wurden exportiert nach England:

1900	42 750 t
1901	42 250 t
1902	52 050 t
1903	42 100 t
1904	58 100 t
1905	61 250 t

Einfluß der Kündigung der Brüsseler Konvention auf den englischen Markt.

## 1. Die englischen Zuckerraffinerien.

Die kleinen Vorteile, die die englischen Zuckerraffinerien von der Konvention hatten, werden verschwinden. Es wird derselbe trostlose Zustand für dieselben eintreten, wie vor der Konvention. Nur jene Raffinerien, die für ihre Spezialitäten (die

vom Kontinente nicht eingeführt werden) besondere Preise erzielen, werden bestehen bleiben, die andern müssen von der Bildfläche verschwinden: In gewöhnlicher Raffinade werden die englischen Raffinerien gegen importierte Ware nicht konkurrenzfähig sein.

Kontinentale Zuckerraffinerien werden sich vereinen, um zu Hause höhere Preise zu erzielen, und den Überschuß verwenden, um auf dem englischen Markte den englischen Raffinerien eine empfindliche Konkurrenz zu bieten.

Der Export englischer Zuckerraffinerien wird gänzlich unterbunden werden.

## 2. Englische Rübenzuckerindustrie.

Diese Industrie könnte nur dann gegründet werden, wenn durch die Ereignisse nach faktischer Kündigung der Konvention der Weltmarktpreis für Zucker ein so hoher sein würde, daß es sich lohnt, in England Zucker zu erzeugen, und wenn gleichzeitig die kontinentale Konkurrenz eine englische Rübenzuckerindustrie ermöglichen würde. Bei Gründung von Kartellen in Deutschland und Österreich-Ungarn ist eine englische Rübenzuckerindustrie ganz unmöglich.

## 3. Englische Jam-, Bisquit- und Zuckerwarenindustrie.

Es ist möglich, daß bei Überproduktion und durch die Einfuhr prämierten Zuckers nach England, diese Industrien billigeren Zucker erhalten als bisher.

Ein Export englischer Zuckerwaren, Bisquit und Jam, nach den kontinentalen Staaten, wird durch Repressivmaßregeln der letzteren wohl sehr erschwert werden.

## 4. Die westindischen Kolonien.

Sollte die englische Regierung nicht die Absicht haben, etwas für diese Kolonien zu tun, um deren Zuckerindustrie zu schützen und diese gegen prämierte Zucker zu verteidigen, dann wird die englisch-koloniale Zuckerindustrie dem Untergange geweiht sein. Bedenkt man, daß in Westindien noch heute  $\frac{2}{3}$  des erzeugten Zuckers nach Methoden erzeugt werden, die vor 150 Jahren Mode waren, so wird man einschen, daß diese ohne Unterstützung den Kampf gegen prämierte Zucker nicht werden aufnehmen können.

So sind bereits von fast allen englischen Kolonien, die Zucker erzeugen, an die englische Regierung Bittschriften eingelaufen, die Konvention nicht zu kündigen, da eine Kündigung den Ruin ihrer Zuckerindustrie bedeuten würde.

Kartelle und prämierte Zucker werden die westindische Zuckerindustrie wegfehen.

## Referate.

## I. 9. Photochemie.

Giacomo Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. X. Mitteilung. (Berl. Berichte 38, 3813—3824. Bologna.)

Verff. haben ihre Versuche über chemische Licht-

wirkungen einerseits an einem Gemisch von Nitrobenzol und aliphatischen Alkoholen, andererseits an einem Gemisch von Nitrobenzol und aromatischen Aldehyden fortgesetzt. Im ersteren Fall ist der Reaktionsverlauf nicht immer gleichartig, aber im allgemeinen der, daß Nitrobenzol reduziert und der

Alkohol oxydiert wird, worauf sich aus Anilin und Aldehyd Chinoline bilden; außerdem entsteht, wohl aus Phenylhydroxylamin, etwas p-Aminophenol. Die Menge der in Form ihrer Chlorhydrate gewogenen, aus dem Äthyl-, Propyl- und iso-Amylalkohol erhaltenen Basen ( $\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyl-,  $\alpha$ -isobutyl- $\beta$ -isopropyl-Chinolin) betrug auf je 100 g Nitrobenzol berechnet: 6,8 bzw. 8,5 bzw. 6,6 g. Methylalkohol ist fast wirkungslos. Von den aromatischen Aldehyden verhält sich nur der p-Anisaldehyd dem Benzaldehyd analog, unter Bildung von Anissäure, Dianisoylphenylhydroxylamin, Anisaylanilid, Nitrosobenzol, o-Oxyazobenzol. Die anderen von den Verff. untersuchten Aldehyde: Anillin, Piperonal, Salicyl- und Zimtaldehyd, ferner Furfurol und Ketone reagieren höchst unvollkommen oder überhaupt nicht. *Bucherer.*

**F. Alefeld. Eine neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung.** (Chem.-Ztg. **30**, 1087 und 1127. [1906].)

Eine Porzellan- oder Metallplatte wird mit einem in Firnis gelösten Lüster überzogen, d. h. einer Harz- oder Schwefelharzverbindung von Schwermetallen, wie sie in der Keramik verwendet werden. Wenn man jetzt die glänzend getrocknete Schicht unter einem Negativ etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Sonne belichtet, so tritt eine bisher noch nicht beobachtete eigentümliche Erscheinung ein: Die in dem Firnis gelösten Körper wandern unter dem Einfluß des Lichtes von den nicht vom Licht getroffenen Stellen nach den belichteten Stellen, so daß sie sich unter den Negativlichtern anhäufen, während die Negativschatten immer mehr frei davon werden. Erhitzt man jetzt die Platten, bis alle organische Substanz verbrannt ist, so bildet die als Asche zurückbleibende anorganische Substanz ein genaues Positiv des angewandten Negativs. Die erhaltenen Bilder sind außerordentlich scharf und haben nur noch den Fehler, daß die Weißen nicht ganz rein sind. — Selbstverständlich liegt hier keine chemische, sondern eine mechanische Wirkung des Lichtes vor. Verff. stellte durch eingehende Versuche fest, daß die beobachteten Erscheinungen tatsächlich eine Wirkung des Lichtes und nicht etwa der Wärme oder einer anderen Energieform sind. Besonders interessant sind folgende Versuche: 1. Eine wie oben beschriebene präparierte Platte wurde einige Zeit frei dem Sonnenlichte ausgesetzt, dann mit einem Negativ bedeckt und weiter exponiert. In der Tat entstand, allerdings langsamer als ohne vorhergegangene Belichtung, ein deutliches Bild auf der Platte. Offenbar war durch die vorausgegangene Belichtung eine chemische Veränderung des Lösungsmittels erfolgt (die Harze sind bekanntlich alle mehr oder weniger lichtempfindlich), so daß die Diffusionsfähigkeit innerhalb der Schicht etwas herabgesetzt war. 2. Unter einer abwechselnd mit schmalen schwarzen und hellen Streifen bedeckten Glasplatte wurde eine Schicht belichtet, die als einzigen Veraschungsrückstand Silber enthielt. Nach dem Belichten wurden die unter den hellen Streifen liegenden Partien der Schicht und die unter den dunklen Streifen liegenden gesondert analysiert. Die Analyse ergab, daß an den belichteten Stellen sich etwa doppelt so viel Ag befand, als unter den nicht belichteten. — Die interessante Erscheinung darf vielleicht auch zur

Erklärung mancher pflanzenphysiologischer Probleme herangezogen werden. *K.*

**Charles Baskerville. Die Verwendung des ultravioletten Lichtes im Laboratorium und in der Praxis.** (Transact. Amer. Electrochemical Soc. New York. 8./9. Okt. 1906; nach Electrochemical and Metallurgical Industry **4**, 435 bis 436.)

Ultraviolettes Licht besitzt u. a. die Eigenschaft,  $O_2$  in  $O_3$  umzuwandeln, wofür sich niedrige Temperaturen am besten eignen. Man hat den Gedanken ausgesprochen, daß das ultraviolette Licht der Sonne in der oberen Atmosphäre  $O_3$  bildet, das herabsinkt und die Verunreinigungen in der Nähe der Erde oxydiert. Die wichtigste Verwendung findet das Licht gegenwärtig bei der Prüfung von Mineralien: gewisse Mineralien sind untätig, andere effloreszieren, einige phosphoreszieren und noch andere effloreszieren und phosphoreszieren gleichzeitig. Die Mineralien von Mono Lake phosphoreszieren alle nach Behandlung mit ultraviolettem Licht, während einige derselben Mineralien aus anderen Orten nicht phosphoreszieren. Auch echte Diamanten lassen sich an ihrer Phosphoreszenz nach Behandlung mit diesem Licht erkennen. Die wichtigste industrielle Anwendung hat das ultraviolette Licht bisher bei der Untersuchung von Konzentraten und Tailings auf ihre Reinheit, sowie zum Sortieren von Mineralien gefunden. Ein verbrochenes Mineral läßt sich bequem in effloreszierende und nichteffloreszierende Bestandteile scheiden. Von der New Jersey Zinc Co. wird von dieser Methode Gebrauch gemacht, um die Willemitkonzentrate und -tailings zu untersuchen. Der Willemit effloresziert, während das Ganggestein untätig ist. Enthalten die Tailings keine effloreszierende Flecken, so leisten die Konzentrierherde gute Arbeit. Auch der Grad der Anreicherung der Konzentrate läßt sich ungefähr mit dem Auge bestimmen. *D.*

**Marston Taylor Bogert und Ralph Garrigue Wright. Versuche über die Nitroderivate des Fluoresceins.** (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1310—1316. Univers. Columbia.)

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen der Verff. bilden theoretische Erwägungen über das Auftreten von Fluoreszenzercheinungen bei den Fluoresceinen; im experimentellen Teile beschreiben Verff. die Darstellung des 3- und 4-Mononitro, des Di- und des Tetra- (oder Penta-) Nitrofluoresceins und der entsprechenden Amidoverbindungen. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den Angaben der Verff. nicht entnehmen. *Bucherer.*

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd.** (Z. wiss. Photogr. **4**, 61. 1906.)

Verff. bestimmten die Menge des von der Gelatine unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Formaldehyds, indem sie der gehärteten Gelatine den Formaldehyd (im Text heißt es immer „das Formaldehyd“) durch verd. Salzsäure entzogen und in der salzsauren Lösung den Formaldehyd mit Natronlauge nach Zusatz von überschüssigem Natriumsulfit titrierten. Es wurde gefunden, daß 100 g trockene Gelatine im Maximum 4—4,8 g Formaldehyd zu binden vermögen. Der Formaldehyd wird am schnellsten aufgenommen, wenn man trockne Gelatine in Formaldehydlösungen

badet. Bei Verwendung einer 10%igen Lösung werden 80% der Maximalmenge in 30 Minuten aufgenommen, nach 12 Stunden ist das Maximum erreicht. Die Schnelligkeit der Absorption des Formaldehyds wächst mit der Konzentration der Formaldehydlösungen bis zu einem Gehalt von 10%. Gasförmiger Formaldehyd wird sehr viel langsamer aufgenommen. Durch heißes Wasser wird der formolisierten Gelatine der Formaldehyd allmählich entzogen. Es gelang, nach siebenmaligem Waschen mit heißem Wasser wieder völlig lösliche Gelatine zu erhalten. Auch beim Erhitzen der trockenen gehärteten Gelatine auf 110° wird der Formaldehyd allmählich abgegeben. Auf Grund dieser Resultate kommen die Verff. zu dem Schluß, daß die formolisierte Gelatine mehr eine „bestimmte Additionsverbindung als eine wahre Verbindung“ sei. K.

**Karl Schaum und Eduard Schloemann. Versuche mit Bromsilberkieselgallerte.** (Z. wiss. Photogr. 4, 197 [1906].)

Um bei der Prüfung einiger Fragen, die das latente Bild und die Solarisation betreffen, den gänzlich unkontrollierbaren Einfluß des organischen Bindemittels (Gelatine oder Kollodium) auszuschließen, experimentierten die Verff. mit Bromsilberkieselgallerteplatten. Zur Herstellung der Emulsion diente Kieselsäuresol, das durch Dialyse möglichst gereinigt war. Die mit der Emulsion überzogenen Platten wurden nach dem Erstarren gewaschen und feucht verwendet, weil die Schicht beim Trocknen zersprang. Die Empfindlichkeit der erhaltenen Platten war ungefähr 45mal geringer als die einer feuchten H a u f f s c h e n Diapositivplatte. Zunächst wurde festgestellt, daß die Solarisation bei den Kieselsäureplatten genau wie bei gewöhnlichen Gelatine- oder Kollodiumplatten eintritt. Auch ließ sich die Solarisation durch Oxydationsmittel teilweise oder ganz aufheben. Ferner konnten die belichteten Platten nach primärem Fixieren mit einem „physikalischen“ Entwickler hervorgehoben werden. Ein Teil des primär fixierten latenten Bildes zeigte sich gegen Salpetersäure vom Spez. Gew. 1,2 und 1,3 beständig. Diese Erscheinung wurde auch bei Gelatineplatten beobachtet und vielfach auf die Entstehung einer organischen Silberverbindung zurückgeführt. Durch die vorliegende Arbeit wurde mit Sicherheit festgestellt, daß weder die Solarisation, noch die teilweise Beständigkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure mit dem organischen Bindemittel der photographischen Schichten zusammenhängen. K.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über das Entwicklungsvermögen von Verbindungen der Entwickler-substanzen mit schwelliger Säure.** (Rev. chim. pure et appl. 11, 42. [1907].)

Verff. stellen durch Einwirkung von wässriger schwelliger Säure oder von Bisulfit auf die Basen p-Amidophenol, Methyl-p-amidophenol (Metol) und p-Phenylendiamin schwelligsaure Salze her, in denen die schwellige Säure nur sehr locker gebunden ist. Die Analyse ergibt 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  auf 6–10 Mol. der Basen. Diese Verbindungen sollen die Basen an Haltbarkeit übertreffen und statt der bisher angewandten Salze zur Herstellung photographischer Entwicklerlösungen dienen. Der Hauptvorteil besteht darin, daß bei Verwendung der neuen Ver-

bindungen die Bildung von Alkalichlorid oder -Sulfat in der Entwicklerlösung vermieden wird. K.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Grenze der Ausnutzbarkeit von Fixierbädern.** (Rev. chim. pure et appl. 11, 44. [1907].)

Die Verff. kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. In 1 l einer Lösung, die 150 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  enthält, dürfen nicht mehr als 100 Platten  $9 \times 12$  fixiert werden. 2. In 1 l einer Lösung, die 150 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und 15 g Natriumbisulfitlauge enthält, dürfen nicht mehr als 50 Platten  $9 \times 12$  fixiert werden. 3. In 1 l einer Lösung, die 150 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 15 g Natriumbisulfitlauge und 5 g Chromalaun enthält, dürfen nicht mehr als 75 Platten  $9 \times 12$  fixiert werden. 4. Das Fixierbad darf nicht mehr benutzt werden, sobald ein Tropfen des Bades, auf Fließpapier gebracht, sich in feuchter Luft am Lichte bräunt. — Da der Gehalt der käuflichen Trockenplatten an AgBr beträchtlich schwankt, haben die angeführten Zahlen natürlich nur relative Gültigkeit. K.

**A. und L. Lumière. Über eine neue Methode, direkt kopierende Schichten herzustellen, die keine löslichen Silbersalze enthalten.** (Z. wiss. Photogr. 4, 249 [1906].)

Alle bisher gebräuchlichen Auskopierpapiere enthalten neben Chlorsilber lösliche Silbersalze, ohne welche die Papiere flau und kraftlose Bilder geben. Die löslichen Silbersalze bedingen die geringe Haltbarkeit der Papiere und geben Veranlassung zu Fleckenbildung und dgl. Verff. haben nun gefunden, daß man auch mit Chlorsilber allein brauchbare Kopierpapiere präparieren kann, wenn man der Emulsion gewisse Phenole, namentlich Resorcin, zusetzt. Diese Papiere sind vollkommen haltbar und sehr empfindlich. Sie kopieren kräftig, weil das Resorcin eine intensive Schwärzung des Chlorsilbers am Licht veranlaßt. Die Papiere kommen unter dem Namen „Aktinos“-Papiere in den Handel. K.

**Lüppo-Cramer. Über das Verhalten von Farbstoffen gegen die Hydrosole der Silberhalogenide.** (Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 227 [1907].)

Während aus reinem Bromsilberhydrosol durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ , NaCl, Ammoniak oder durch Kochen das AgBr ausgefällt wird, schützen geringe Mengen von Eosinen, namentlich Erythrosin, das Hydrosol vor der Zersetzung, die es durch die angeführten Mittel erleidet. Nur KBr fällt auch das angefärbte Bromsilber bald aus. Auch Chlorsilberhydrosol wird durch Anfärbung sehr viel haltbarer, während Jodsilberhydrosol in viel schwächerem Grade durch die Farbstoffe geschützt wird. Damit steht in Parallele, daß Jodsilber sich nur schlecht optisch sensibilisieren läßt. — Das Erythrosin übt eine stärkere Schutzwirkung aus als selbst Gelatine. Tetramethylrhodaminmethylester war ohne Wirkung. Isochinolinrot und Pinachrom fällten Bromsilberhydrosol sofort aus, ähnlich wie basische Farbstoffe (nach Z s i g m o n d y) z. B. kolloidales Gold zuweilen ausfällen. — In ganz auffallender Weise verhindert Erythrosin das Reifen kornloser Gelatine-AgBr-Emulsionen durch Ammoniak. Während eine kornlose ungefärbte Emulsion durch Ammoniak, zumal beim Erwärmen, ganz undurchsichtig wird, verhindert Erythrosin diese

„Reifung“ vollständig, selbst bei tagelangem Stehen. Durch alkalische Brenzcatechinelösung wurde das angefärbte Hydrosol nicht merklich langsamer reduziert, als das reine Hydrosol. Bei dem relativ größeren Korn einer Bromsilberdiapositivemulsion zeigte sich der enorme Einfluß der Anfärbung auf das durch Ammoniak veranlaßte Kornwachstum nicht mehr. K.

### II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

**C. Paal und G. Kühn. Über Organosole und Gele des Chlornatriums.** (Berl. Berichte **39**, 2859—2862. 29./9. [13./8.] 1906. Pharm.-chem. Institut. Erlangen.)

Die Verf. haben die von P a a l (Berl. Berichte **39**, 1436 [1906]; ref. diese Z. **20**, 278 [1907]) begonnene Untersuchung über das aus Natriummalonester und Chloressigester gewonnene kolloidale Chlornatrium fortgesetzt. Auch bei Einwirkung von Natriummalonensäureester oder von Natriumacetondicarbonsäureester auf Acetylchlorid wurden Organosole des Chlornatriums erhalten, aus denen sich aber sehr bald die Gele abschieden, im ersten Falle mit 87,3% NaCl, im zweiten sogar mit 95,6% NaCl. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Sieverts.

**C. Paal und G. Kühn. Über Organosole und Gele des Bromnatriums.** (Berl. Berichte **39**, 2863 bis 2866. 29./9. [23./8.] 1906. Pharm. chem. Institut. Erlangen.)

Wie das kolloidale Chlornatrium (siehe das vorstehende Ref.), so läßt sich auch das kolloidale Bromnatrium gewinnen durch Einwirkung der entsprechenden Bromsubstitutionsprodukte auf Natriummalonensäureester in Benzol. Es wurden verwendet: Bromessigester, Acetylbromid und Phenacylbromid. Aus der Benzollösung wurden durch Petroläther die Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Bromnatriums gefällt. Die Organosole des Bromnatriums sind weniger beständig als die des Chlornatriums, sie gehen leichter in den Gelzustand über. Spuren von Wasser bewirken Fällung von feinverteiltem, krystallinischem Bromnatrium. J o d n a t r i u m konnte auf keine Weise in kolloidaler Form erhalten werden. Sieverts.

**Day Allen Willey. Die Boraxgewinnung in Kalifornien.** (Eng. Min. Journ. **82**, 633—634. 6./10. 1906.)

Verf. beschreibt kurz die Gewinnung des Colemanits in Kalifornien und die Verarbeitung auf Borax.

Ditz.

**C. Hahn und A. Strutz. Die Abscheidung des Kohlenstoffs aus Carbiden.** (Metallurgie **3**, 727 bis 732. 8./11. 1906.)

Verff. haben Versuche durchgeführt über die Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, trockenem HCl und H<sub>2</sub>S auf die Carbide. (Inzwischen ist A. F r a n k das D. R. P. 174 846 auf die Darstellung von Graphit aus Carbiden mit Hilfe von Chlor, Brom, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff usw. erteilt worden.) Der Reaktionsverlauf entspricht bei Anwendung von CaC<sub>2</sub>, auf welches bei 200° trockener Wasserdampf zur Einwirkung gebracht wurde, der Gleichung  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{C}$

+ 2H. Die Reaktion erfolgt unter Wärmeentwicklung. Bei Anwendung von nassem Dampf entstehen auch größere Mengen von CH<sub>4</sub> und schweren Kohlenwasserstoffen. Der nach der Behandlung der nach erfolgter Reaktion zurückbleibenden Masse mit Salzsäure erhaltene Kohlenstoff stellt ein dunkelschwarzes, matt aussehendes Produkt dar. Es hat weder den Glanz von Graphit, noch läßt sich derselbe durch Reiben erzeugen. Bei der Einwirkung von trockenem HCl auf CaC<sub>2</sub> erfolgt die Reaktion nach:  $\text{CaC}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{C} + 2\text{H}$ . Sobald der HCl mit dem Carbid in Berührung kam, trat ein starkes Glühen des in Reaktion befindlichen Teils des Carbides ein. Der erhaltene Kohlenstoff war von demselben Aussehen und der gleichen Beschaffenheit, wie der mit Hilfe des Wasserdampfes abgeschiedene oder der bei Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf CaC<sub>2</sub> oder bei Einwirkung von HCl auf Aluminiumcarbid erhaltene Kohlenstoff. Bei der Einwirkung von trockenem HCl auf Mangancarbid hat der abgeschiedene Kohlenstoff einen graphitartigen Glanz, der beim Reiben noch stärker hervortritt. Bei der Behandlung von Carborundum mit trockenem Wasserdampf bei 1300—1400° beteiligte sich der abgeschiedene Kohlenstoff an der Reaktion mit dem Wasserdampfe; es tritt also ein Wassergasprozeß ein.

Ditz.

#### Verwendung geschmolzener reiner Kieselerde für chemische und physikalische Apparate.

Geschmolzene Kieselerde (Quarz) gehört zu den feuerbeständigsten Materialien (F. zwischen 1700 und 1800°), ihr Ausdehnungskoeffizient ist sehr klein ( $\frac{1}{17}$  desjenigen von Glas), sie verträgt daher plötzliche Temperaturänderungen in hohem Maße. Rotglühende Stücke können direkt in kaltes Wasser getaucht werden, ohne zu springen. Außer von Fluorwasserstoff- und Phosphorsäure wird sie von keiner Säure angegriffen. Als Isolator für Elektrizität ist das Material dem Glas bedeutend überlegen, auch bei hohen Temperaturen. Trotz dieser günstigen Eigenschaften ist die Kieselerde bisher nur sehr wenig für Apparate verwendet worden, da die Gegenstände durch mühsames Zusammenschweißen aus Bergkrystallstücken mit Hilfe des Knallgasgebläses aufgebaut werden mußten. Das T h e r m a l S y n d i c a t e L t d., Wallsend-on-Tyne, hat nun ein Verfahren entwickelt, durch welches verhältnismäßig große Stücke im elektrischen Ofen geschmolzen und in die verschiedensten Formen verarbeitet werden können, so daß die Preise der Artikel geringer sind als für Porzellangegegenstände. Die geschmolzene reine Kieselerde ist nicht durchsichtig, da sie eine große Zahl kleinster Luftbläschen enthält, aber schwach durchscheinend, ungefähr wie Milchglas. Im übrigen sind die Eigenschaften fast dieselben wie bei Bergkrystall. Der Gehalt an SiO<sub>2</sub> beträgt über 99,5%, das spez. Gew. ist etwa 2,07. Eine gewisse Vorsicht beim Gebrauch der Gegenstände muß immerhin wegen (geringer) Sprödigkeit des Materials angewendet werden. Bisher wurden u. a. folgende Gegenstände, die von der Firma Julius Hülsen & Co., Newcastle-on-Tyne, zu beziehen sind, hergestellt: Tiegel und Muffeln für Schmelzöfen (sie haben eine bedeutend größere Lebensdauer als Feuertongegenstände und können bis zu 1300° angewendet werden), Schalen,

Röhren aller Art und Platten. Letztere bieten vor-  
trefflichen Ersatz für Drahtnetze, sie geben große  
Ersparnisse an Leuchtgas und Zeit. Die isolieren-  
den Eigenschaften des Materials machen noch viele  
andere Anwendungen möglich. Der helle Glanz der  
Oberfläche (bald metallähnlich, bald perlähnlich)  
macht es auch für dekorative Zwecke geeignet  
(z. B. Leucht- und Heiztechnik). — Wegen der  
Tendenz, in den krystallinen Zustand überzu-  
gehen, dürfen namentlich kleine Gegenstände aus  
geschmolzener Kieselerde nicht lange Zeit Tempe-  
raturen von über  $1300^{\circ}$  ausgesetzt werden. Na-  
türlich greifen Alkalien, besonders in der Hitze, an.  
Für Gußeisen sind Schmelztiegel aus Kieselerde  
nicht geeignet, da bei so hohen Temperaturen eine  
Reaktion zwischen beiden eintritt. Wenn der Aus-  
dehnungskoeffizient auch gering ist, so muß doch  
bei großen Gegenständen auf ihn Rücksicht ge-  
nommen werden, indem die Hitzewirkung bei  
diesen nicht auf gar zu kleine Oberflächen konzen-  
triert werden darf.

y.

**P. Heermann. Wasserfreies Chlorzinn.** (Lehnes  
Färberzeitung 1907, 34.)

Verf. weist hin auf das neuerdings von der Firma  
Th. Goldschmidt in Essen nach einem patentierten  
Verfahren hergestellte wasserfreie, reine Chlorzinn.  
Nach diesem Verfahren werden Weißblechabfälle  
in Form fest zusammengepreßter Pakete der Ein-  
wirkung von Chlor unter wechselndem Druck,  
speziell unter steigendem Druck ausgesetzt. Das  
entstandene Chlorzinn und das unverbrauchte Chlor  
werden durch Druckwechsel unter Zuhilfenahme iner-  
ter Gase aus dem Behälter entfernt. Das in dem  
so erhaltenen Rohprodukte vorhandene Chlor (was-  
serfreies Chlorzinn besitzt ein ausgesprochenes Lö-  
sungsvermögen für Chlorgas) wird entfernt durch  
Zugabe entsprechender Mengen Zinnchlorür oder  
durch Überleiten des destillierenden Chlorzinns  
(Sp.  $115^{\circ}$ ) über Zinngranalien. Das auf diese Weise  
hergestellte Zinnchlorid ist frei von Eisen, Blei,  
Salpetersäure, Schwefelsäure, Zinnsalz, Metazinn-  
säure, freier Säure, Kochsalz und freiem Chlor.  
Wasserfreies Chlorzinn ist passiv gegen Eisen, ein  
etwaiger Eisengehalt von Lösungen kann daher  
nur beim Lösen hineingelangt sein. Eine Spur or-  
ganischer Verbindungen, herrührend von den Ver-  
unreinigungen der Weißbleche (Fette, Lack, Cellu-  
lose) bedingt wahrscheinlich den eigenartigen, an  
organische Chlorverbindungen erinnernden Geruch  
und das schwache Nachgilben der anfangs wasser-  
hellen Ware. Abspaltung von Chlor wurde  
auch bei längerem Aufbewahren nicht nach-  
gewiesen. Das Produkt ist genau neutral. Verf.  
benutzte die Gelegenheit, die verschiedenen Me-  
thoden der Basizitätsbestimmungen unterein-  
ander zu vergleichen, und fand, daß die direkte  
Titration der Säure in dem stark verdünnten  
Chlorzinn mit titrierter Lauge und Methylorange  
als Indicator äußerst scharf und einwandfrei ist,  
wenn bestimmte Bedingungen innegehalten werden.  
Man muß vor allen Dingen die Vorsicht brauchen,  
nicht zuviel Material anzuwenden, das Alkali  
nicht zu schnell zuzusetzen und bis zum Eintreten  
einer rein gelben Lösung zu titrieren. Wenn das  
verdünnte Chlorzinn zuerst auf dem Wasserbade  
zersetzt wird, dann durch Wasserzusatz oder Küh-  
lung auf Zimmertemperatur gebracht wird, sind

jene Vorsichtsmaßregeln in dem Maße nicht ein-  
mal nötig. Diese direkte Titration erwies sich als  
absolut kongruent mit der heute meist angewandten  
Methode, nach der das verdünnte Chlorzinn auf  
dem Wasserbade zersetzt und filtriert wird, der  
Niederschlag bis zum Verschwinden der sauren  
Reaktion im Filtrate mit heißem destillierten  
Wasser ausgewaschen und das Filtrat titriert wird.  
Der Gesamtgehalt des Produktes an Nichtchlor-  
zinn betrug nur 0,1% (gegen 0,3—1% der bis-  
herigen Handelsmarken) und hinterließ keinen wä-  
gbaren Glührückstand.

Die Anschauung, beim Behandeln von Seide  
mit Chlorzinn könnten die Spuren Eisen katalytisch  
wirken und mehr Zinn auf die Seide niederschlagen,  
als bei völliger Abwesenheit von Eisen auf die Seide  
geht, widerlegte Verf. Versuche mit eisenfreiem  
reinen Chlorzinn, einem solchen mit 0,1% Eisen  
und einem mit 0,3% Eisen ließen keinen Unter-  
schied in der Aufnahmefähigkeit der Seide erkennen.

Max Lummerzheim.

**Über eine schnelle Methode zur Darstellung von Cer-  
salzen aus Cerperoxyd.** (Gaz. chim. ital. 37, I,  
51. L. Marino.)

Die Darstellung von Cersalzen vom Typus  $Ce_2X_3$   
aus  $CeO_2$  ist bis jetzt mit besonderen Schwierigkeiten  
verbunden gewesen. Verf. hat gefunden, daß, wenn  
man  $CeO_2$  in Gegenwart einer Säure, mit Hydro-  
chinon reduziert, das der vorhandenen Säure ent-  
sprechende Salz des Oxydes  $Ce_2O_3$  entsteht. Wenn  
man z. B.  $CeO_2$  und Hydrochinon in gleichen Men-  
gen mischt und Schwefelsäure hinzufügt, bildet sich  
nach Erwärmen unter Rührung eine krystallinische  
Masse von  $Ce_2(SO_4)_3 + 5H_2O$ .

Bolis.

**O. F. Tower. Die Löslichkeit von Stickoxyd und Luft  
in Schwefelsäure.** (Z. anorg. Chem. 50, 382  
bis 388. 21./9. [15./6.] 1906. Cleveland, Ohio  
U. S. A.); vgl. das Ref. diese Z. 20, 538 (1907)  
die dort angegebenen Löslichkeitskoeffizienten  
beziehen sich auf  $18^{\circ} C$  und 760 mm Hg.

Es sollte bei der Bestimmung von Ni-  
traten und Oxyden des Stickstoffs zweck-  
mäßig eine Schwefelsäure mit 70%  $H_2SO_4$  ange-  
wendet werden. Konzentrierte Schwefelsäure  
sollte im Nitrometer niemals benutzt werden.  
90%ige Säure gibt bei Anwendung von höchstens  
10 cem Säure keinen merklichen Fehler.

Sieverts.

**Lothar Birckenbach. Über das Wismutjodid.** (Berl.  
Berichte 40, 1404. 13./4. [23./3.] 1907. Er-  
langen.)

Nach langem Bemühen ist es dem Verf. gelungen,  
Wismutjodid im Zustande größter Reinheit mit  
Hilfe einer mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Lö-  
sung von Stannochlorid in Salzsäure darzustellen.  
Eine solche Lösung (Bettendorfsches Reagens)  
nimmt außerordentlich große Mengen von Jod auf,  
welches auf Zusatz von Wismutoxyd oder -oxy-  
chlorid (in salzsaurer Lösung) als Wismutjodid in  
wundervollen reinen Krystallen abgeschieden wird.  
Weder durch Zusammenschmelzen von Jod und  
Wismut, noch auf nassem Wege war bisher ein für  
Atomgewichtsbestimmungen genügend reines Pro-  
dukt zu erhalten.

By.

**L. Bisschopinck. Beitrag zur Verarbeitung von Blei-  
den mit kalkhaltiger Gangart.** (Metallurgie 3,  
726—727. 8./11. 1906.)

Blenden mit kalkhaltiger Gangart lassen sich schwer verarbeiten. Die Ursache soll das CaS sein, daß sich in der Muffel durch Reduktion des beim Rösten entstandenen  $\text{CaSO}_4$  bildet; es soll sich CaS mit ZnO in ZnS und CaO umsetzen. Diese Ansicht ist schon aus thermochemischen Gründen unhaltbar. Die Bildung des CaS ist nur insofern die Ursache der schweren Blendereduktion, als durch die Reduktion des  $\text{CaSO}_4$  zu CaS eine große Menge Wärme verbraucht wird. Nach einer annähernden Berechnung verbraucht 1%  $\text{CaSO}_4$  zu seiner Reduktion ungefähr 60% Wärme mehr als 1% ZnO. Wenn das Zink der kalkhaltigen Blenden nicht genügend ausgebracht wird, so kann nur Wärmemangel die Ursache sein, welcher entweder auf zu niedrige Temperatur der Zinköfen oder auf die zu geringe Zeitdauer der Reduktion oder auf beides zurückzuführen ist.

Ditz.

**Hugo Kühl.** Über Verbindungen von Chromsäure und Kaliumoxyd mit Schwefelsäure. (Apotheker-Ztg. 22, 247—248. 30./3. u. 3./4. 1907. Berlin.)

Löst man Kaliumbichromat in bestimmter Menge in heißem Wasser, versetzt die Lösung mit einem Vielfachen des Chromsalzes an Schwefelsäure, so erhält man unter verschiedenen Bedingungen — d. h. Mengenverhältnisse, Konzentration der Lösung u. Temperatur während der Krystallisation — verschiedene Salze. Verf. erhielt auf diese Weise folgende:

- a)  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$ ,
- b)  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,
- c)  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- d)  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- e)  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- f)  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- g)  $3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{CrO}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- h)  $4\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{CrO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,
- i)  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{CrO}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- k)  $6\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{CrO}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Wurden beispielsweise  $1\text{K}_2\text{O}$ ,  $2\text{CrO}_3$ ,  $4\text{H}_2\text{SO}_4$  in wässriger Lösung zusammengebracht und die Lösung bei  $80^\circ$  eingeeengt, so wurde bei einer Temperatur von  $-5^\circ$  bis  $-6^\circ$  die Verbindung d, bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung i erhalten. Auch kamen zuweilen durch Chromsäure tingierte Krystalle von Kaliumsulfat vor. Die erhaltenen Salze sind nicht als chemische Individuen, sondern als isomorphe Gemenge, bzw. Mischkrystalle anzusehen. Es ist kaum möglich, aus demselben Ansatz zweimal denselben Körper zu erhalten. Fr.

**H. Biltz und R. Gärtner.** Gewinnung von geschmolzenem Molybdän. (Berl. Berichte 39, 3370 f. 20./10. [8./10.] 1906. Kiel.)

Die Verf. verwenden zur aluminothermischen Herstellung des geschmolzenen Molybdäns statt des bisher benutzten flüchtigen Molybdäntrioxys das nichtflüchtige Molybdändioxyd. Das Dioxyd wird aus dem Trioxyd leicht durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten. Ein Gemisch von 80 g Dioxyd mit 21 g Aluminiumpulver, in der üblichen Weise durch Entzündungsgemisch und Zündkirsche zur Reaktion gebracht, lieferte 52 g Molybdän, d. h. 93% Ausbeute. Die Analyse ergab 98,5% Mo, die Verunreinigungen waren:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sieverts.

**Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.** (Nr. 179 826. Kl. 12i. Vom 3./3. 1905 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkenlassen von Wasser oder Säuren auf ein Percarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei Bariumcarbonat verwendet. —

Man erhält ein reines neutrales Wasserstoffsuperoxyd, während aus Natriumpercarbonat eine stark alkalische Lösung entsteht. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von völlig wasserfreien oder nur wenig (höchstens 10%) Wasser enthaltenden Ätzalkalien.** (Nr. 182 201. Kl. 12l. Vom 5./1. 1905 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von völlig wasserfreien oder nur wenig (höchstens 10%) Wasser enthaltenden Ätzalkalien, darin bestehend, daß man die wasserhaltigen Produkte oder die konz. wässrigen Alkalilaugen statt in offenen Schmelzkesseln im Vakuum erhitzt. —

Bei den älteren Entwässerungsverfahren durch Erhitzen bis fast zur Rotglut wurden die Kessel angegriffen, und es wurde außerdem wenigstens das Ätzkali durch Metall verunreinigt, sofern es wirklich entwässert wurde. Das vorliegende Verfahren ermöglicht dagegen schon eine Entwässerung von Ätznatron bei  $180^\circ$ , von Ätzkali bei  $260^\circ$ , wo noch kein Schmelzen eintritt, und die oben erwähnten Nachteile wegfallen. Bisher hat man das Vakuum lediglich zur Konzentration der Lauge, aber niemals zur vollständigen Entwässerung verwendet. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von fein krystallisierter Soda ohne Hinterlassung von Mutterlauge.** (Nr. 182 462. Kl. 12l. Vom 24./2. 1906 ab. Dr. Hermann Ostermaier in München [Schwabing].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von fein krystallisierter Soda ohne Hinterlassung von Mutterlauge, dadurch gekennzeichnet, daß man die konz. Sodalösung mit gelösten kieselsauren Alkalien versetzt. —

Durch das Verfahren wird die Anwendung von kostspieligen Kühl- und Rührapparaten vermieden. Zur vollständigen Trocknung kann dem Salz etwas wasserfreies kohlen-saures Natrium zugesetzt werden. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Silberoxyd bzw. Quecksilberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.** (Nr. 179 980. Kl. 12p. Vom 2./2. 1900 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Silberoxyd bzw. Quecksilberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen, darin bestehend, daß man die gemäß Patent 129 031 und 133 587 darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten mit bestimmten Mengen löslicher Silber- bzw. Quecksilbersalze und mit überschüssigen Mengen von kohlen-saurem oder ätzendem Alkali versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. —

Die bei Zusatz von Silber- bzw. Quecksilbersalz entstehenden Niederschläge lösen sich bei Zusatz überschüssigen Alkalis. Die Lösungen enthalten die Schwermetalle nicht an die Eiweißkomponenten

gebunden, sondern sie enthalten das lösliche Natriumsalz neben kolloidalen Oxyden, was daraus hervorgeht, daß sie keine konstante Zusammensetzung besitzen, sondern durch Fällen mit Säure und Wiederauflösen mit Alkali angereichert werden, ferner aus ihrem Verhalten bei der Dialyse. Von der Darstellung löslicher Silberweißverbindungen unterscheidet sich das Verfahren dadurch, daß bei ersterem äquivalente Mengen des Silbersalzes und so viel Alkali notwendig ist, als der Säure im Silbersalze entspricht, während bei den vorliegenden Verbindungen unter solchen Bedingungen nur unlösliche Produkte entstehen würden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von die Oxyde bzw. Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.** (Nr. 180 729. Kl. 12p. Vom 20./7. 1901 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 179 980 vom 2./2. 1900; siehe vorstehendes Ref.)

**Patentanspruch:** Die Anwendung des durch Patent 179 980 geschützten Verfahrens auf die löslichen Salze von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan unter Benutzung der dort und in der Patentschrift 132 322 namhaft gemachten Eiweißspaltungsprodukte. —

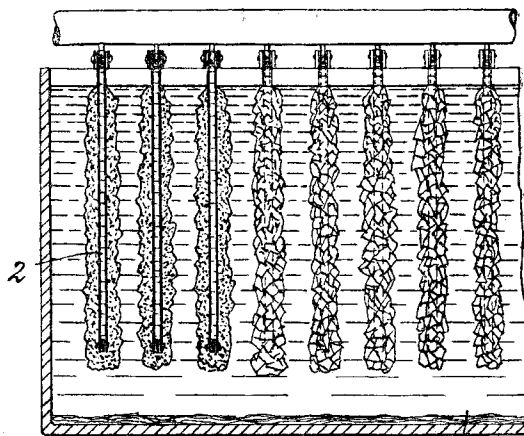
Ausgeschlossen sind die in Ätzalkalien löslichen Oxyde und Hydroxyde wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  usw. Gegenüber dem Eisen sind die Alkalisalze der Lysalbinsäure im Verhalten etwas abweichend, indem das Eisenhydroxyd mit Lysalbinsäure aus Ei- und Serumalbumin zwar kolloidal erhalten werden kann, die Lösungen aber bald koagulieren und durch Ätznatron nicht mehr löslich werden, während mit Lysalbinsäure aus Casein und käuflicher Albumose Fällungen entstehen, aus denen auf Zusatz von Ätznatron unlösliches Eisenoxyd abgeschieden wird. In den übrigen Fällen ist das Verhalten normal. Die kolloidalen Schwermetallverbindungen sollen zu therapeutischen Zwecken und zur Herstellung von Färbungen in der keramischen Industrie benutzt werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Gemischen, welche mehrere Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten.** (Nr. 180 730. Kl. 12p. Vom 20./7. 1190 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich. Zusatz zum Patente 179 980 vom 2./2. 1900<sup>1)</sup>; siehe das Referat S. 1374).

**Patentanspruch:** Die Anwendung des Verfahrens des Hauptpatentes zur Darstellung von Gemischen, welche mehrere Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten, darin bestehend, daß man die Lösungen der Eiweißspaltungsprodukte aufeinanderfolgend mit wässrigen Lösungen der Salze von Silber, Gold, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan und Wismut versetzt, nachdem man jedesmal den durch den Schwermetallzusatz entstandenen Niederschlag mit Natronlauge in Lösung gebracht und den Überschuß der Natronlauge bzw. die entstandenen anorganischen Salze durch Dialyse entfernt hat. — *Karsten.*

**Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystallsoda und Glaubersalz.** (Nr. 182 299. Kl. 12k. Vom 21./5. 1905 ab. Georg Schicht in Wien.)

**Patentanspruch:** Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystallsoda und Glaubersalz, dadurch gekennzeichnet, daß in den die auszukrystallisierende Lösung enthaltenden Behälter schmale, zweckmäßig dünnwandige, taschenartig gestaltete Zellen (2) in größerer Zahl nebeneinander eingehängt sind, in deren Innerem eine Kühlflüssigkeit zirkuliert, zum Zwecke, an der



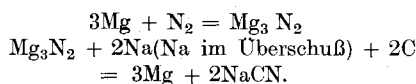
Außenwand der Zellen eine rasche Bildung von Krystallen zu erzielen, welche durch Ausheben der Zellen selbst aus der Lösung entfernt werden können. —

Die vorliegende Vorrichtung bezweckt vor allem, den Krystallisationsvorgang zu beschleunigen und den für die Krystallisierungsgefäße erforderlichen Raum und den Arbeitsaufwand auf ein Minimum zu beschränken.

**Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur.** (Nr. 180 118. Kl. 12k. Vom 10./10. 1905 ab. Dr. Otto Schmidt in Bonn a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Gegenwart eines Erdalkalimetalles, im besonderen Magnesium, ausgeführt wird. —

Während bei der Darstellung von Cyanalkali aus Alkalicarbonat, Luftstickstoff und Kohlenstoff in Gegenwart von Magnesium (Patent 176 080) höchstens eine dem Erdalkalimetall äquivalente Menge Stickstoff in Cyanalkalium verwandelt werden konnte, wird nach vorliegendem Verfahren eine fast beliebige Menge Stickstoff in Cyanid übergeführt, indem das Erdalkalimetall als Kontaksubstanz wirkt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



*Karsten.*

**Verfahren zur Vermeidung der Zersetzung wässriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen.** (Nr. 180 925. Kl. 12k. Vom 8./4. 1906 ab. Dr. Wilhelm Siepermann in Freiburg i. B.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Vermeidung der

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 180 729; siehe vorstehendes Referat.

Zersetzung wässriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen, dadurch gekennzeichnet, daß den Lösungen Ätzalkalien zugesetzt werden. —

Die Lösungen können schon bei geringem Ätzalkalizusatz ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen.** (Nr. 181 991. Kl. 12i. Vom 21./6. 1905 ab. Dr. Ottokar Serpek in Lauterbach bei Solothurn.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumcarbid, vorteilhaft in pulverisiertem Zustande, bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Stickstoff aussetzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumcarbid zwecks schnellerer Aufnahme des Stickstoffs mit Kohle gemischt der Einwirkung des Stickstoffes ausgesetzt wird. —

Das vorliegende Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu den älteren, bei welchen von Aluminiumoxyd oder Aluminiumsalzen ausgegangen und deshalb Kohle zugesetzt wird, die Anwendung verhältnismäßig niedriger Temperaturen, so daß schon die Erhitzung im Gebläsefeuer ausreicht. Auch wird nicht, wie bei den älteren Verfahren, durch die hohen Temperaturen ein Teil der gebildeten Aluminiumstickstoffverbindungen wieder zersetzt. Der Kohlezusatz nach Anspruch 2 erleichtert die Stickstoffaufnahme und verbessert die Ausbeute.

*Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 181 992. Kl. 12i. Vom 15./4. 1906 ab. Derselbe. Zusatz zu vorstehendem Patente.)

*Patentanspruch:* Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen gemäß Patent 181 991, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks besserer Stickstoffverbindung den Stickstoff im Gemisch mit Salzsäuregas oder Schwefeldioxyd auf das Aluminiumcarbid einwirken läßt. —

Die Menge der Säuregase braucht nur ganz gering zu sein. *Karsten.*

**Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf.** (Nr. 176 616. Kl. 12k. Vom 30./4. 1905 ab. Gilbert Ward Ireland und Herbert Stanley Sugden in London. Zusatz zum Patente 175 401 vom 6./10. 1903; siehe diese Z. 20, 972 [1907].)

*Patentanspruch:* Abänderung des Verfahrens des Patent 175 410 und des ersten Zusatzpatentes 180 141, dadurch gekennzeichnet, daß man nach vollständiger Einleitung der Reaktion und eingetretener Bildung von Ammoniak statt des Luft- und Wasserdampfgemisches ein Gemisch von Luft und fein verteiltem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in den Reaktionsraum eintreten läßt. —

Das Verfahren ermöglicht gegenüber dem des Hauptpatentes eine bessere Regulierung der Temperatur, während bei dem Hauptpatent leicht eine unerwünschte Temperatursteigerung über 500° stattfinden kann, weil die Reaktion exothermisch ist.

*Karsten.*

**Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft**

**und Wasserdampf über erhitzte kohlenstoffhaltige Materialien.** (Nr. 180 141. Kl. 12k. Vom 6./10. 1903 ab. Gilbert Ward Ireland und Herbert Stanley Sugden in London. Zusatz zum Patente 175 401 vom 6./10. 1903; siehe diese Z. 20, 972 [1907].)

*Patentanspruch:* Abänderung des Verfahrens des Patent 175 401, dadurch gekennzeichnet, daß man das Luftwasserdampfgemisch statt auf Torf auf andere kohlenstoffhaltige Materialien, wie Koks, Braunkohle, Steinkohle, Holz u. dgl. bei einer 500° nicht übersteigenden Temperatur einwirken läßt. —

Gegenüber älteren Verfahren ist wesentlich, daß eine Temperatur von 500° nicht überschritten wird, wodurch eine höhere Ausbeute an Ammoniak erzielt wird. Gleichzeitig werden andere Nebenprodukte, wie Teer, Kohlenwasserstoff, Essigsäure u. dgl. gebildet, die in geeigneter Weise aufgefangen und verarbeitet werden. *Karsten.*

**Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen.** (Nr. 181 657. Kl. 12k. Vom 25./12. 1904 ab. Dr. Karl Kaiser in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen, dadurch gekennzeichnet, daß man über erhitztes Calcium abwechselnd einen Stickstoff- und einen Wasserstoffstrom leitet. —

Das Verfahren beruht darauf, daß beim Überleiten von Wasserstoff über Calciumnitrid Ammoniak und mit überschüssigem Wasserstoff Calciumhydrür gebildet wird, während letzteres beim Überleiten von Stickstoff einerseits wiederum Ammoniak, andererseits mit überschüssigem Stickstoff wiederum Calciumnitrid bildet. Dies war nicht vorauszusehen, da Bariumhydrür mit Stickstoff neben Bariumnitrid freien Wasserstoff liefert. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff bei hoher Temperatur.** (Nr. 182 297. Kl. 12i. Vom 3./10. 1902 ab. Westdeutsche Thomaosphosphatwerke, G. m. b. H. in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff bei hoher Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Luft-Wasserdampf- oder Luft-Knallgasgemisch bis zum Eintritt der Dissoziation des Wassers erhitzt und den hierbei entstehenden Wasserstoff noch vor Abkühlung des Reaktionsproduktes durch Diffusion entfernt. —

Wenn man das erhitzte Gemisch abkühlen lassen würde, so würde wiederum das ursprüngliche Gemisch erhalten werden. Dies wird durch die Entfernung des Wasserstoffes vermieden, die durch Anwendung eines auf Weißglut erhitzten, dünnwandigen, porösen Porzellanrohrs als Erhitzungsraum erzielt wird. Die Diffusion kann durch Überdruck im Rohr oder Erzeugung eines Vakuums außerhalb des Rohrs beschleunigt werden. *Karsten.*

**Schwefelofen mit Druckluftbetrieb.** (Nr. 183 703. Kl. 12i. Vom 10./7. 1906 ab. Adolf Fahrner in Arnau [Böhmen].)

*Patentansprüche:* 1. Schwefelofen mit Druckluftbetrieb, gekennzeichnet durch eine in dem Ofen wagerecht angeordnete Überhitzerplatte, welche



behufs einer vollständigen Verbrennung des Schwefels die Verbrennungsluft zwingt, die Schwefeloberfläche zu bestreichen und das Entweichen von Schwefelstaub oder Schwefeldämpfen in die Rohrleitungen verhindert.

2. Schwefelofen gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein über den Gasaustrittsstutzen angeordnetes kühlabes, doppelwandiges Gehäuse, dessen Inneres durch zwei geneigt angeordnete Wände einen Zickzackweg bildet, zu dem Zwecke, die Schwefeldämpfe zu kondensieren und in den Ofen zurückzuführen.

3. Schwefelofen gemäß Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Anordnung einer durch eingesetzte Rippen rostartig gestalteten Öffnung in der Wand des Ofens, durch welche die Druckluft gleichmäßig über den Schwefel verteilt wird. *Sch.*

**Verfahren zur Regenerierung von Abfallschwefelsäure verschiedener Herkunft.** (Nr. 182 246. Kl. 12i. Vom 22./7. 1906 ab. Dr. Julius Fleischer in Orsova, Ung.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Regenerierung von Abfallschwefelsäure verschiedener Herkunft, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure durch Diffusion mittels geeigneter poröser Scheidewände von ihren Verunreinigungen trennt. —

Das Verfahren ist besonders für Abfallsäuren aus der Petroleum-, Mineralöl- und Paraffinindustrie bestimmt. Aus den mit Abfallsäure beschickten und in Wasser gestellten porösen Tongefäßen diffundiert reine Schwefelsäure ins Wasser, während im Innern Harz und Teer sich ausscheiden. Durch geeignete Mischvorrichtungen und Anwendung des Gegenstromprinzips kann die Säure vollständig ausgeschieden und in einer Konzentration von 45 bis 50° Bé. gewonnen werden. Wenn man statt Wasser basische Lösungen benutzt, erhält man schwefelsaure Verbindungen. *Karsten.*

**Verfahren zur Reinigung von schwefeliger Säure für den Bleikammerprozeß.** (Nr. 180 071. Kl. 12i. Vom 1./9. 1904 ab. John Shields in Willesden Green.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Reinigung von schwefeliger Säure für den Bleikammerprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß die direkt aus dem Kießofen kommenden Gase von der Mitte eines sich beständig ergänzenden Haufens indifferenten Filtermaterials aus durch dieses Material hindurchgeleitet werden, zu dem Zwecke, während der Reinigung eine Abkühlung der Gase nach Möglichkeit zu vermeiden. —

Das Verfahren soll besonders zur Reinigung solcher Gase dienen, die große Staubmengen enthalten. die Vorrichtung bildet den Gegenstand des Patentes 180 070. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von farbechtem blauschwarzen Eisenoxyduloxyd.** (Nr. 183 118. Kl. 22f. Vom 3./5. 1906 ab. Dr. C. Wülffing in Hönningen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von farbechtem blauschwarzen Eisenoxyduloxyd durch Sättigung der mittels Eisenabfälle neutralisierten Eisenchlorür- oder Eisensulfatlaugen mit Ammoniak, Oxydation mit Luft und Erhitzen in geschlossenem Behälter, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise in zwei Operationen vorzunehmende Sättigung der Eisensalzlauge mit Ammoniak

in beiden Fällen vor der Erhitzung im geschlossenen Behälter vorgenommen, und daß sodann ein zweites Mal mit Luft oxydiert wird. —

Gegenüber dem durch Eindampfen saurer Eisenchlorurlaugen zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser, teilweise Absättigung mit Ammoniak, Oxydieren mit Luft, Aufkochen und Ausfällung erhaltenen schwarzen Eisenoxyduloxyd (Patent 121 744) hat das Produkt des vorliegenden Verfahrens den Vorzug, daß das Eindampfen der Laugen wegfällt, und daß es einen schöneren, tief schwarzblauen Farbton hat. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonaten.**

(Nr. 181 399. Kl. 22f. Vom 1./2. 1905 ab. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und Dr. Adolf Wultze in Charlottenburg.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonaten durch Behandlung von Bleiacetaten mit Kohlensäure unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlensäure unter Aufrechterhaltung starken Überdrucks in möglichst kurzer Zeit und plötzlich in die Bleilösung eingeleitet wird, wodurch jedes Krystallinischwerden des Niederschlags ausgeschlossen wird. —

Durch die plötzliche Unterdrucksetzung wird die Fällung in ganz kurzer Zeit bewirkt und ein Produkt von sehr großer Deckkraft erhalten, wie es bei anderen Verfahren der Behandlung mit Kohlensäure auch unter Druck nicht erzielt werden kann. *Karsten.*

## II. 17. Farbenchemie.

**E. Großmann. Über Metallempfindlichkeit von Farbstoffen und die Gegenmittel.** (Z. f. Farbenindustrie 1907, 21.)

Eine ganze Reihe für die Wollfärberei wichtiger, vorzüglich walk- und lichtechter Farbstoffe zeigen erhebliche Nuanceänderungen beim Färben in Kupferkesseln, so z. B. einige Nachchromierungsfarbstoffe, wie Eriochromblauschwarz R und A (Geigy), Palatinchromblau B (BASF), Säurealizarinschwarz R und SET (Höchst) u. a. m. Auffallend ist, daß der gleiche Farbstoff sich einmal kupferempfindlich zeigt, das andere Mal nicht. Verf. stellte fest, daß dieses verschiedene Verhalten zurückzuführen ist auf das verschiedene Verhältnis der Kupferoberfläche zur Farbstoffmenge. Bei dunklen Färbungen kommt die Spur Kupferlack, die sich bilden kann, gegenüber der großen Menge Chromlack nicht zum Ausdruck. Bei hellen Färbungen aber, die Menge des Kupferlackes bleibt ja annähernd dieselbe, wird die geringere Menge Chromlack durch den Kupferlack deutlich in seiner Nuance verändert. Noch ungünstiger stellen sich die Resultate bei Versuchsfärbungen im Kleinen. Beim Färben kleinerer Mengen Ware in kupfernen Farbbechern oder Färbeapparaten ist ja die Kupferoberfläche im Verhältnis zur Farbstoffmenge und zur Ware bedeutend größer als beim Färben größerer Partien, die Beeinflussung der Nuance durch das Kupfer muß demnach dabei auch entsprechend größer sein. So kann es leicht kommen, daß auf Grund derartiger Vorversuche ein Farbstoff als zu kupferempfindlich verworfen wird, der

im Großbetriebe noch gut brauchbar sein würde. Die Ansicht vieler Färber, daß häufig gebrauchte, nicht blank geputzte Kessel für derartige Färbungen geeigneter wären als blanke Kupferkessel, verwirft Verf. vollständig. Ein blank geputzter Kessel wird ja bekanntlich von Säuren viel weniger angegriffen als eine mit Grünspan und Kupferoxyden bedeckte Kesseloberfläche. Die günstigeren Resultate, die teilweise tatsächlich mit nicht geputzten, öfter gebrauchten Kesseln erzielt worden waren, mußten also auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Verf. stellte fest, daß die an gebrauchten Kesseln sich häufig findenden dünnen Fettüberzüge die günstigeren Resultate bewirkten. Blank geputzte, schwach eingefettete Kessel lieferten weit bessere Resultate bei sonst gleichbleibenden Färbeversuchen, als nicht gefettete. Weiterhin weist Verf. noch hin auf den namentlich in England und Amerika noch öfter gemachten Fehler, sauerziehende Farbstoffe in eisernen Gefäßen zu färben. Abgesehen davon, daß natürlich der eiserne Kessel von der Säure stark angegriffen wird, und das entstandene Eisensalz die Färbung beeinflusst, wird infolge der reduzierenden Eigenschaft des sich bildenden Wasserstoffes erheblich mehr Farbstoff, leicht bis 20% mehr, verbraucht. Um den schädigenden Einfluß des Kupfers aufzuheben oder doch wenigstens stark zu vermindern, wird schon seit Jahren mit Erfolg Rhodanammium angewandt, welches die Spuren von Kupfersalzen in unlösliches Kupferrhodanür überführt. Verf. hat gefunden, daß auch das billigere Natriumphosphat, wenigstens da, wo mit Essigsäure gefärbt wird und namentlich bei den neutralziehenden kupferempfindlichen direkten Baumwollfarbstoffen gute Resultate liefert. Bei Anwesenheit von Mineralsäuren wird natürlich das entstandene Eisenphosphat wieder gelöst und die günstige Wirkung des Natriumphosphates wieder aufgehoben.

Max Lummerzheim.

**Leo Vignon.** Über die Diazoamidverbindungen aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Benzidin + 2 Mol. Diazobenzolchlorid, sowie über den Azofarbstoff Benzidintetrazoanilin. (Bll. Soc. chim. Paris 35, 313—315. 5./4. 1906.)

Verf. hat einerseits tetrazotiertes Benzidin mit Anilin und andererseits Benzoldiazoniumchlorid mit Benzidin gekuppelt und in beiden Fällen die gleiche Bisdiazoamidoverbindung erhalten, der anscheinend die Konstitution

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  zukommt, da bei der Zersetzung mittels 25%iger Schwefelsäure die Spaltstücke Anilin und Dioxypiphenyl (und nicht Benzidin und Phenol) erhalten wurden. Auch ließ sich die Bis-Diazoamidoverbindung in der üblichen Weise durch Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat in den normalen Azofarbstoff

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  umwandeln.

Bucherer.

**Emil Votoček und J. Jelinek.** Über Hydroxylderivate des Malachitgrüns. (Berl. Berichte 40, 406—410. 1907.)

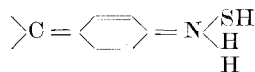
Die Autoren haben folgende Kondensationen durchgeführt und die entstehenden Leukobasen analysiert:

Anisaldehyd mit Dimethylanilin (der Farbstoff färbt grün auf tannierter Baumwolle); p-Äthoxybenzaldehyd und Dimethylanilin (grüne Ausfärbung); Piperonal und Dimethylanilin (grünblaue Ausfärbung); Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anisol (blaugrüne Ausfärbung) und mit Phenetol (schmutzige blaue Ausfärbung). Die Produkte erwiesen sich als verschieden von denen aus Anisaldehyd bzw. p-Äthoxybenzaldehyd und Dimethylanilin. Die Kondensation: Hydrol und Guajacol, gab eine Base, die identisch mit der von Fischer aus Vanillin und Dimethylanilin erhaltenen war. (Ausfärbung blau). Hydrol und  $\beta$ -Naphthol lieferte eine Leukobase, die nur als Acetylderivat krystallin erhalten werden konnte.

Schwalbe.

**Rudolf Lambrecht.** Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Rosaniline und phenylierte Rosaniline. (Berl. Berichte 40, 247—255. 1907.)

Carbthiole, schwefelhaltige Analoga der Carbinole, können durch Umsetzung von Rosanilinsalzen mit Ammoniumhydrosulfid erhalten werden. Das chinoide Rosanilinsulfhydrat



ließ sich jedoch nicht darstellen, stets wurden Oxydationsprodukte dieses Körpers erhalten. Da die Rosanilincarbthiole als solche sich nicht an der Luft oxydieren, aber aus Alkohollösung nicht wieder erhalten werden können, sondern chinoide Körper abgeschieden werden, ist anzunehmen, daß sich die Carbthiole in die Sulfhydrate umlagern, und diese leicht oxydierbar sind. Aus dem Rosanilinblau lassen sich Carbthiole nicht gewinnen. Bei Gelegenheit der Darstellungsversuche konnte festgestellt werden, daß in dem Rosanilinblau der Firma Kalle & Co. ein tatsächlich triphenyliertes Produkt vorliegt, während ein anderes prachtvoll krystallisiertes Rosanilinblau des Farbwerkes Krefeld sich entsprechend den Angaben Baeyers als ein weniger hoch phenyliertes Produkt erwies. Da sich das Tri-o-tolylcarbinol, das Neufuchsincarbinol überhaupt nicht phenylieren läßt, indem die zur Amidogruppe orthoständigen Methylgruppen die Phenylierung verhindern, können partiell tolylierte Rosaniline auch nur an den Anilinresten phenyliert werden.

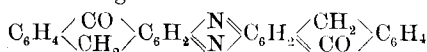
Schwalbe.

**A. Ostrogovich und T. Silberman.** Eine Erklärung der Chinonimidfarbstoffbildung aus Aminen durch oxydative und Halogenschmelzen. (Buletinul Societatii de Stiinta Anul XV, No. 5 si 6) Vgl. diese Z. 19, 852 (1906), Vortrag auf dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom.

**R. Scholl und H. Berblinger.** Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. VI. Einwirkung von Chinolin und Säurechloriden auf Indanthren. (Berl. Berichte 40, 395—400. 1907.)

Bei längerem Erhitzen (1 Stunde) von Indanthren mit Chinolin und Benzoylchlorid entsteht das Tetrabenzoylderivat des N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrahydrochinonazins, das Tetrabenzoyltetrahydroindanthren (vgl. das folgende Referat). Analog kann beim Erhitzen mit Acetylchlorid und

Chinolin oder Essigsäureanhydrid ein Tetraacetyl-derivat erhalten werden. Bei andauerndem Sieden gehen Tetrabenzoylderivat und Tetraacetylderivat unter Verseifung in das Anthranonazin



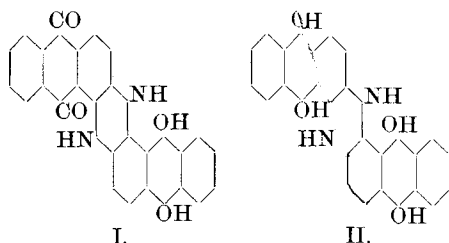
über. Die Imdwasserstoffatome des Indanthrens sind infolge ihrer durch die Carbonyle bedingten außergewöhnlichen Haftenergie, nicht durch Säurereste, ersetzbar. Bei erzwungener Einführung von Acylen findet Reduktion unter gleichzeitiger Bildung O-acylierter Reduktionsprodukte statt. Die reduzierende Wirkung der Säurechloride bzw. Säureanhydride ist schon wiederholt beobachtet worden. Indigo gibt mit Benzoylchlorid nach Heller Tetrabenzoylindigoweiß, Methylenblau nach Bernthsen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat seine Acetylleukoverbindung. Nach Beobachtungen der Badischen Anilin- und Soda-fabrik ist diese Reaktion auch bei anderen Thiazin- und Oxazinfarbstoffen beobachtet worden: z. B. beim Nermethylenblau G G, Capriblau, Nilblau A; jedoch nicht bei Azinen (Toluylenrot) und Azoniumsalzen (Safranin B, Irisviolett, Indulinscharlach). Die Ursache der Reduktionswirkung dürfte bei Verwendung von Säurechloriden und Chinolin im Auftreten von Aldehyden zu suchen sein.

Schwalbe.

**R. Scholl, W. Steinkopf und A. Kabaczniak. Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.**

**V. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens.** (Berl. Berichte **40**, 390—394. [1907].)

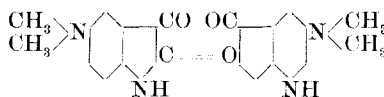
Wird Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit bei 60—70° reduziert, so entsteht eine blaue Küpe, die ein in der Kälte auskristallisierendes Dinatriumsalz des N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonanthrahydrochinonazins (I) enthält. Dieses Natriumsalz ist in Form einer wässrigen Paste als „Indanthren S“ im Handel. Es läßt sich in ein Dibenzoylderivat überführen. Wird Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit und Zinksaub erwärmt, so entsteht über die blaue Küpe hinweg eine braune Küpe. Sie enthält das Natriumsalz des N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachydrochinonazins (II). Das Salz läßt sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht isolieren, wohl aber läßt sich das Tetrabenzoylderivat darstellen.



Schwalbe.

**Martin Freund und Adolf Wirsing. Zur Kenntnis des Di-p-dimethylamidoindigos.** (Berl. Berichte **40**, 204—206. 1907.)

Aus Dimethyl-p-phenyldiamin Blausäure und Formaldehyd wurde das Nitril des p-Dimethylamidophenylglycins bereitet, durch Verseifen das Glycin selbst gewonnen und durch Verschmelzen mit Natriumamid der Di-p-dimethylamidoindigo erhalten:



Der Farbstoff färbt aus essigsaurer Lösung Wolle hellgrün an; er kann mit Natriumhydrosulfit verküpt werden und liefert dann auf Wolle ebenfalls eine grüne Färbung.

Schwalbe.

**H. Wichelhaus. Über Schwefelfarbstoffe.** (Berl. Berichte **40**, 126—129. 1907.)

Bei der Bildung der Schwefelfarben laufen Prozesse der Farbstoffbildung und der Schwefelung nach Friedländer nebeneinander her. Um die Bedingungen der Schwefelfarbstoffbildung zu ermitteln, hat Wichelhaus von der Benutzung stickstoffhaltiger Körper abgesehen und solche von phenolartigem Charakter mit Schwefel allein verschmolzen, da Schwefelalkalien den Prozeß ebenfalls komplizieren. Natürliche Farbstoffe lassen sich, wie z. B. Maclurin, leicht in Schwefelfarbstoffe überführen. Aus Fluorescein entsteht ein stark schwefelhaltiger Farbstoff von rötlichem Farbenton. Dieser Farbstoff ist nicht identisch mit dem Thiofluorescein von Gattermann; man kann ihn auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel, Resorcin und Phthalsäure erhalten. Bei der Entstehung von Schwefelfarben aus Sägemehl und anderen cellulosehaltigen Materialien nach Croissant und Bretonnière werden offenbar Phenole geliefert, deren Oxydation zu chinonartigen Stoffen führt, und deren Schwefelung Schwefelfarbstoffe ergibt.

Schwalbe.

**A. Binz. Zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe der Methylenviolettgruppe.** (Chem. Ind. **29**, 295 bis 297. 15./6. 1906.)

Verf. wendet zur Unterscheidung von Schwefelfarbstoffen die Ullmannsche Alkylierungsmethode unter gleichzeitiger Zugabe von überschüssigem Hydrosulfit an. Er hat sich besonders mit der Untersuchung des Schwefelfarbstoffs aus Methylenviolett und Polysulfid beschäftigt. Derselbe enthält drei Bestandteile, von denen der in kaltem Phenol lösliche, der in größter Menge vorhanden ist, sich durch einen auffallend hohen C-Gehalt auszeichnet. Seine Konstitution ist noch unaufgeklärt.

Bucherer.

**Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen.** (Nr. 182 454. Kl. 22/. Vom 20./5. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen, dadurch gekennzeichnet, daß man fettsaure oder ölsäure Farbbasen mit den wässrigen Lösungen der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren oder ihrer Homologen mischt.

Während die fettsauren und ölsäuren Salze der Farbbasen in Wasser unlöslich sind, sind die erhaltenen Produkte in Wasser löslich, können aber auch mit fetten Ölen und Firnissen homogen vermischt werden und eignen sich daher hervorragend für gewisse färbereitechnische Zwecke, z. B. Schönen von Buchdruckfarben.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.** (Nr. 181 326. Kl. 22a. Vom 10./5. 1904 ab. Anilinfarben- und Ex-

traktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer bzw. nachkupferungsfähiger o-Oxy-monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Mono-, Di- und Trisulfosäuren des 1-Diazo-2-naphthols bzw. Naphthalin-1,2-diazoxyds in der nach dem Verfahren des Patentes 171024<sup>1)</sup> erhältlichen Form mit  $\alpha$ -Naphthol, den Monosulfosäuren und Carbonsäuren der beiden Naphthole, den Amino-naphtholen und ihren Sulfosäuren mit Ausnahme der 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure in stark alkalischer konz. Lösung kombiniert. —

Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus essigsaurem Bade in ziegelroten bis dunkelviolettschwarzen Tönen, welche durch Nachbehandlung mit Bichromat in rötlich- bis blauschwarze, mit Kupfersulfat in rotviolette bis blaue Nuancen von ausgezeichneter Licht- und bezüglich der chromierten Färbungen zum Teil unübertroffener Walk- und Pottingechtheit übergehen.

Oettinger.

**Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 1,5-Aminonaphthol.** (Nr. 180 481. Kl. 22a. Vom 17./2. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 174 557 vom 28./11. 1902.; s. diese Z. 20, 764 [1907].)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens des Patentes 174 557 zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivate statt in alkalischer Lösung hier in saurer Lösung mit 1,5-Aminonaphthol vereinigt. —

Zur Darstellung dieser Farbstoffe verfährt man z. B. folgendermaßen: 19 kg o-Aminophenolsulfosäure werden in üblicher Weise diazotiert und zu einer wässrigen Lösung von 20 kg 1,5-Aminonaphtholchlorhydrat unter Rühren zugegeben. Die vorhandene freie Mineralsäure wird durch Zugabe von essigsaurem Natrium so weit abgestumpft, daß Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Nach längerem Rühren ist die Farbstoffbildung nahezu beendet und wird durch gelindes Erwärmen vollständig zu Ende geführt. Es wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, der Farbstoff ausgesalzen, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade rotviolett an, beim Nachchromieren wird ein sattes Schwarz erhalten. Oettinger.

**Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylamin-Bordeaux.** (Nr. 181 721. Kl. 8n. Vom 11./2. 1906 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylamin-Bordeaux, darin bestehend, daß man an Stelle des bisher benutzten Betanaphthols ein Gemenge von Betanaphthol und Betanaphtholsulfosäure, am besten 2,7-Säure, verwendet. —

Bisher zeigte sich beim Ätzen mit Naphthylamin-Bordeaux die große Schwierigkeit, daß genügend weiße Ätzeffekte nur schwer zu erreichen sind, obwohl das nahestehende Paranitranilinrot

zu dem genannten Zwecke in ausgiebiger Weise benutzt wird.

Oettinger.

**Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe.** (Nr. 183 395. Kl. 22b. Vom 31./3. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1,5- bzw. 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäuren erhältlichen Bromaminoanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodukte sulfoniert. —

In den Kondensationsprodukten bleibt die Sulfogruppe erhalten, indem nur das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Halogen ersetzt wird. Dies ist nur deshalb möglich, weil die Reaktion bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eintritt. Die Sulfosäuren geben rein blaue Färbungen auf ungebeizter und chromgebeizter Wolle. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ist es zweckmäßig, durch weitere Sulfonierung neue Produkte zu erhalten, die äußerst wertvoll sind und ebenfalls reinblau färben. Gegenüber ähnlichen Kondensationsprodukten sind die Farbstoffe durch bessere Löslichkeit in Wasser bzw. Einheitlichkeit und infolgedessen reinere Nuance ausgezeichnet. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes.** (Nr. 182 260. Kl. 22e. Vom 14./11. 1905 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes, darin bestehend, daß man molekulare Mengen von Isatin und 3-Oxy-(1)thionaphthen bzw. seiner Carbonsäure miteinander kondensiert. —

Die 3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure bildet sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Phenylthioglykol-o-carbonsäure. Das 3-Oxy-1-thionaphthen selbst entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus seiner Carbonsäure. Die Kondensation verläuft bei bloßem Erhitzen in alkalischer Lösung. Im Falle der Verwendung der Carbonsäure wird gleichzeitig Kohlensäure abgespalten. Das Produkt ist ein roter Farbstoff, der in üblichen Lösungsmitteln nicht bzw. sehr schwer löslich ist. Durch alkalische Reduktionsmittel geht er in wasserlösliche farblose Produkte über. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen roten Farbstoffes.** (Nr. 182 261. Kl. 22e. Vom 22./3. 1905 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 182 260 vom 14./11. 1905; siehe vorstehendes Ref.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 182 260 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines roten Farbstoffes aus 3-Oxy-1-thionaphthen bzw. seiner Carbonsäure und Isatin, darin bestehend, daß man das Isatin durch die Isatinessigsäure ersetzt. —

Das Verfahren liefert, ebenso wie das des Hauptpatentes, einen roten Farbstoff, der aber in Wasser lösliche Alkalisalze bildet, die Wolle sowohl in neutralem wie in saurem Bade in klaren roten Nuancen von sehr befriedigender Echtheit färben. Das Darstellungsverfahren ist dem des Hauptpatentes gleich. Karsten.

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 23, 467 (1907).

**Verfahren zur Herstellung klarer, bordeauxroter Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 181 125. Kl. 22d. Vom 7. /6. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung klarer bordeauxroter Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man die am Azinstickstoff alkylierten Safraninone mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt.

Es hat sich gezeigt, daß es erforderlich ist, um recht klare Produkte und solche mit möglichst wenig Blaustich zu erhalten, mit der Temperatur nicht zu hoch zu gehen; doch auch die bei höherer Temperatur und stärkerer Schwefelung erhaltenen Produkte sind brauchbar. *Oettinger.*

**Verfahren zur Herstellung roter bis violetter Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 181 327. Kl. 22d. Vom 20./1. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von bordeauxroten bis violetten Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus im hydroxylierten Kern halogenisierten hydroxylierten Azinen mittels Schwefelalkali entstehenden schwefelhaltigen Zwischenprodukte mit Schwefel in schwefelalkalischer Lösung behandelt. —

Die erhaltenen Farbstoffe sind ihrem Verhalten nach identisch mit denjenigen, welche durch direkte Verschmelzung der chlorierten Oxyazine mit Polysulfid entstehen. *Oettinger.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Amerika.** Die United States Rubber Co. hat die Kontrolle über die Canadian Consolidated Rubber Co. übernommen. Dadurch hat die erstere an folgenden fünf Gesellschaften, die mit der Canadian Consolidated Rubber Co. in Interessengemeinschaft standen, eine Beteiligung gewonnen: nämlich an der Canadian Rubber Co., der Granby Rubber Co., der Maple Leaf Rubber Co., der Berlin Rubber Co. und der Merchants Rubber Co. Somit hat sie sich zur führenden Gesellschaft der immer bedeutsamer werdenden kanadischen Gummierzeugung gemacht.

**Phosphat im Westen der Vereinigten Staaten.** Die Entdeckung bedeutender Phosphatablagerungen, die sich über einen beträchtlichen Flächenraum im südwestlichen Idaho, südwestlichen Wyoming und nordöstlichen Utah erstrecken, hat nach einem Bulletin der U. S. Geological Survey, einen neuen Industriezweig im Westen der Vereinigten Staaten eröffnet, dessen Entwicklung indessen von der Gewährung billiger Frachtgebühren seitens der Eisenbahnen abhängen wird. Die Ablagerungen sind von F. B. Weeks und W. F. Ferrier vom U. S. Geological Survey untersucht worden. Die Betten streichen im allgemeinen von Nordwesten nach Südosten und folgen den Höhenzügen, an deren Abhängen sie zutage treten. In Idaho treten sie längs des Preuss Range zutage und erstrecken sich von der Grenze der Barnock- und Bear Lake Counties in südöstlicher Richtung längs der westlichen Abhänge. Eine wahrscheinlich südliche Fortsetzung dieser Betten in der Nähe der Idaho-Utah-Grenzlinie hat man auf dem Plateau östlich von dem Bear Lake angetroffen. Östlich von dem Preuss Range, in dem Sublette Range, im Staate Wyoming, befinden sich ähnliche Betten, die der südlichen Richtung dieses Höhenzuges bis zu Smiths Fork folgen. Die Ablagerungen werden in oolitischen Betten der oberen kohlehaltigen Gesteine gefunden und enthalten wechselnde Mengen von  $P_2O_5$ . Die Gegend wird von dem Bear River und seinen Nebenflüssen durchströmt. Das einzige Transportmittel bildet die

Oregon Short Line Railroad, die das Bear River-Tal durchläuft. Gegenwärtig werden nur diejenigen Betten abgebaut, die sich mit den geringsten Kosten abbauen lassen, und die den Bahnstationen am nächsten liegen. In Utah ist die phosphathaltige Gesteinsserie südlich von dem Bear Lake, in der Nähe von Woodruff, angetroffen worden. Auch in dem Weber Canyon, ungefähr  $1\frac{1}{2}$  engl. Meilen unterhalb Croydon, sowie in einzelnen Neben-Canyons treten die Betten zutage. Gegenwärtig wird keins dieser Betten abgebaut, doch dürfte die Union Pacific Railroad, die dem Laufe des Weber River folgt, dies ermöglichen. Lager von erheblichem Phosphatgehalt, die aber zu wenig mächtig sind, um mit Nutzen abgebaut werden zu können, sind noch an mehreren anderen Plätzen in den genannten Staaten, wie auch in Nevada, entdeckt worden, und es ist sehr wahrscheinlich, daß weitere Schürfarbeiten eine erheblich größere Ausdehnung dieser oolitischen Phosphatablagerungen nachweisen werden.

Die Phosphatablagerung besteht in abwechselnden Schichten von schwarzem oder braunem phosphathaltigen Gestein, Schiefer und blauen oder grauen kompakten Kalksteinen. Die letzteren sind in der Regel sehr fossilienhaltig. Die ganze Ablagerung hat stellenweise eine Mächtigkeit von ungefähr 90 Fuß. Die Mächtigkeit der einzelnen Schichten variiert von einigen Zollen bis zu ungefähr 10 Fuß. Wo immer sie aber eine so große Mächtigkeit erreichen, werden sie von dünnen Schichten schieferigen Gesteins unterbrochen, das ärmer an  $P_2O_5$  ist. Das hauptsächliche Phosphatbett hat eine Mächtigkeit von 5—6 Fuß und eine nahezu vollständig oolitische Struktur und einen hohen Gehalt an  $P_2O_5$ . An allen Plätzen, welche untersucht worden sind, ist man auf mindestens ein, bisweilen auf 2 Betten gestoßen, die einen kommerziellen Wert haben. *D.*

**Vereinigte Staaten von Amerika. Zolltarif-entscheidungen.** S k a m m o n i u m h a r z, gereinigt oder gemahlen usw., ist nach § 20 des Tarifes mit  $\frac{1}{4}$  Ct. für ein Pfund und 10% des Wertes zu verzollen. — R h o d i u m, ein zur Platingruppe gehöriges Metall, unverarbeitet, ist nach Abschnitt 6 des Tarifes mit 10% des Wertes zu verzollen. —