

## Referate.

### II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

**Philip Schidrowitz und Frederick Kaye. Chemische Zusammensetzung von Kautschuk.** (J. Soc. Chem. Ind. **26**, 126 [1907].)

I. Die chemische Zusammensetzung einiger Motorreifenkautschuk. Verf. haben 11 Motorreifenkautschuk verschiedener Herkunft untersucht und dabei die folgenden Daten ermittelt: Kautschukgehalt 30,82—85,10%, organische Beimengungen 2,80—17,98%, Gesamt-schwefel 2,78—9,80%, Vulkanisationsschwefel 0,76—6,82%, freier Schwefel 0,55—5,60%, Aschenschwefel 0,27—2,08%, mineralische Beimengungen 2,12—56,80%, Faktis 0%, Verhältnis Kautschuk: organ. Beimengungen 5,10—23,50%, Vulkanisationskoeffizient 0,89—10,0, Verhältnis Kautschuk: Schwefel (auschließlich Aschenschwefel) 4,2—12,6, Dichten 0,9567—1,5312. Verff. weisen auf die wesentlichen Verschiedenheiten der untersuchten Produkte hin und führen die fehlerhafte Zusammensetzung einiger Marken auf die Mangel wissenschaftlicher Überwachung des Fabrikationsbetriebes zurück.

II. Über die Zusammensetzung einiger neuer Rohkautschuksorten. Bei der Untersuchung einiger neuer Rohkautschuksorten haben Verff. die von Dittmar (Gummi-Ztg. **20**, 364) angegebene Methode geprüft. Zur Untersuchung gelangten Kautschuksorten aus Uganda (Funtumia elastica), mexikanische Kautschuksorten (von Castilloa elastica stammend), Plantagenkautschuk aus Ceylon und Kautschuksorten von der malayischen Halbinsel (Hevea brasiliensis). Aus den Resultaten dieser Untersuchungen schließen Verff. das Folgende: 1. Die Dittmarche Methode ist nicht für alle Rohkautschuksorten anwendbar. 2. Die zuverlässigen Resultate erhält man bei direkter Bestimmung der Kautschuksubstanz durch Verdampfung einer Lösung nach Entfernung von Feuchtigkeit und Harz. 3. Die in der Literatur angegebenen Zahlen für den Kautschukgehalt, die dadurch ermittelt wurden, daß Harz, Wasser, Mineralsubstanz und Eiweißstoffe von der Gesamtmenge abgezogen wurden, sind vollkommen unzuverlässig. 4. Eine Untersuchung der in Rohkautschuksorten und besonders im Plantagenkautschuk enthaltenen „unlöslichen“ Substanzen könnte möglicherweise wichtige Aufklärungen bringen über die „Nervigkeit“ und die Ursachen der durch den Ursprung, die Darstellungsmethoden usw. bedingten Verschiedenheiten der Rohkautschuksorten.

Alexander.

**E. Jungleisch und H. Leroux. Über einige Bestandteile der Guttapercha von Palaquium Treubii.**

(Bll. Soc. Chim. de France [4] **7**, 327 [1907].) Aus dem Toluolauszug der Blätter von Palaquium Treubii haben Verff. eine als Bestandteil von Guttaperchasorten bisher noch nicht beschriebene Verb.  $C_{30}H_{50}O$  (kleine seidenglänzende Nadeln, aus Benzol, F. 260°) isoliert, die Paltreubin genannt wird. Bei 24stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 175° liefert diese Verb. zwei isomere Acetate, welche

durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther leicht getrennt werden können. Das in Äther leicht lösliche  $\alpha$ -Paltreubylacetat  $C_{30}H_{49}OCOCH_3$  (klinorhomobische Prismen, F. 235°) wird durch alkohol. KOH in  $\alpha$ -Paltreubylalkohol, (Nadeln, F. 190°)  $C_{30}H_{49}OH$  übergeführt, während das in Äther schwer lösliche  $\beta$ -Paltreubylacetat (Nadeln, F. 290°) bei entsprechender Behandlung  $\beta$ -Paltreubylalkohol,  $C_{30}H_{49}OH$  (sehr feine Nadeln, die bei 270—275° sublimieren), gibt. Das ursprüngliche, aus den Blättern isolierte Paltreubin kann durch Krystallisation nicht in zwei isomere Verbb. getrennt werden, während ein Gemisch der aus den Acetaten erhaltenen isomeren Alkohole durch Krystallisation leicht in seine Komponenten zerlegt werden kann. Es findet also bei der Acetylierung eine Isomerisation statt. Das Paltreubin ist isomer mit den von Westerberg (Berl. Berichte **20**, 1242; **23**, 3186; **24**, 3834 und 3896) aus Elemi dargestellten Amyrinen. Die Paltreubylalkohole und deren Acetate stimmen in ihren FF. mit den Amyrylalkoholen und deren Acetaten fast überein, doch ist das Paltreubin und dessen Derivate, im Gegensatz zu den Amyrinen optisch inaktiv.

Alexander.

**N. H. Cohen.  $\beta$ -Amyrinacetat aus Balata.** (Ar. d. Pharmacie **245**, 26./6. 1907. Utrecht.)  $\alpha$ -Balalban Tschirch, F. 230—231°, von der Formel  $C_{27}H_{42}O_2$  ist nichts anderes als  $\beta$ -Amyrinacetat. Der Name  $\alpha$ -Balalban muß gestrichen werden.  $\beta$ -Amyrinacetat der Balata zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton den F. von 235°. Fr. Verfahren zum Reinigen von Rohkautschuk. (Nr. 188 981. Kl. 39b. Vom 6./2. 1906 ab. Bernhard Grätz in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Reinigen von Rohkautschuk, darin bestehend, daß dem als Extraktionsmittel zu verwendenden Amylalkohol zwecks Herabsetzung seiner Siedetemperatur ein Zusatz von Wasser gegeben wird. —

Durch den Wasserzusatz wird die Siedetemperatur herabgedrückt und dadurch ein Angreifen des Kautschuk durch den Amylalkohol verhindert. Andererseits wird die Lösekraft des letzteren nicht, wie durch andere Zusätze, die mit Amylalkohol mischbar sind, herabgesetzt.

Karsten.

**Verfahren zur Gewinnung von Grasgummi und ähnlichen Gummisorten.** (Nr. 186 952. Kl. 39b. Vom 10./7. 1906 ab. A. Bourdes in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Grasgummi und ähnlichen Gummisorten, dadurch gekennzeichnet, daß die den Gummi enthaltenden Pflanzenteile durch sog. Reißwölfe oder durch in gezähnnten Trommeln sich bewegende Raufer fein zerrissen werden, und daß diese Reißmaschinen mit Durchlaßöffnungen versehen sind, die die zerkleinerten Teile ununterbrochen in kleinen Mengen auf ein mit Wasser bespültes Sieb fallen lassen, welch letzteres die Gummiteile zurückhält, die Holzteile aber zum wiederholten Zerreissen und Weiterbehandeln abgibt, wodurch bei ununterbrochenem Betriebe eine hohe Ausbeute an Kautschuk erzielt wird. —

Die Verwendung der Reißwölfe soll an Stelle

der sonst benutzten Mahlvorrichtungen treten, welche die Pflanzenteile fein mahlen, worauf diese dann auf Sieben einer Wasserspülung unterworfen werden. Bei letzteren Verfahren hält der klebrige Kautschuk verhältnismäßig große Mengen des feinen Holzpulvers fest, so daß er erst durch ein besonderes Stampfen und Quetschen unter fortwährender Be-spülung gereinigt werden muß. *Wiegand.*

**Verfahren zur Gewinnung von Tragaseolgummi aus Johannisbrotkernen.** (Nr. 189 515. Kl. 22i.)

Vom 1./12. 1905 ab. The Gum Tragaseol Supply Company Limited in Hooton [Engl.].)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Tragaseolgummi aus Johannisbrotkernen, dadurch gekennzeichnet, daß die gespaltenen Kerne zweckmäßig nach Entfernung der Keime mit Wasser unter Zusatz eines den Farbstoff der Schale unlöslich machenden Körpers, wie Formaldehyd oder Trioxymethylen, und zwar zuerst bei gewöhnlicher und dann bei erhöhter Temperatur unter wiederholtem Wasserzusatz ausgelaugt werden, worauf die entstandene Lösung von den festen Rückständen getrennt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus der Presse ausfließenden Gummi rasch, zweckmäßig unter Umrühren, abkühlt, zum Zwecke, eine gleichmäßige Verteilung des zugesetzten Körpers in der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten. —

Die bisher bekannten Verfahren, z. B. die der englischen Patente 13 345/1894, 24 877/1894 und 6151/1899, hatten den Nachteil, daß sie erhebliche Kosten verursachten und bei verhältnismäßig geringer Ausbeute ein nicht farbloses Erzeugnis lieferten. Das vorliegende Verfahren ermöglicht es, die Kosten des Mahlverfahrens wesentlich zu vermindern bzw. für manche Zwecke vollständig in Wegfall zu bringen, außerdem die Gesamtmenge des in den Kotyledonen enthaltenen Gummis, selbst wenn er für besondere Zwecke verwendet werden soll, bis auf etwa 5% zu gewinnen und stets alle Farbsubstanzen der Schale zurückzuhalten.

*Karsten.*

**Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata.** (Nr. 189 235. Kl. 39b. Vom 2./6. 1906 ab. D. Sandmann in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata, dadurch gekennzeichnet, daß man die diese Gummiarten enthaltenden Pflanzenmilchsäfte mit fluorhaltigen Stoffen koaguliert. —

Die Fluorverbindungen bewirken eine reine Vergärung der in den Säften enthaltenen Zuckerarten und ähnlichen Stoffen, während die Gummisubstanz unverändert und vor Fäulnis bewahrt bleibt. Es wird so eine schnelle und vollständige Abscheidung des Kautschuks usw. herbeigeführt, der dann durch bloßes Abpressen versandfertig gemacht werden kann, während bei anderen Verfahren langwierige Trocknungsprozesse notwendig sind. Die Menge der Fluorverbindungen ist gering, so daß weniger Fremdstoffe in den Kautschuk eingeführt werden als bei Benutzung von Säuren und Salzen.

*Karsten.*

**Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk.** (Nr. 188 574. Kl. 39b. Vom 3./1. 1905 ab. Dr.

Zühl & Eisenmann in Schenkendorf b. Königs-Wusterhausen.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß man den ev. zerkleinerten Kautschuk mit oder ohne Anwendung von Druck mit Seifenlösung erhitzt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Seifenlösung aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpentinöl oder dgl. zusetzt.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den dort gekennzeichneten Seifenlösungen noch schwefelauflösende Salze, z. B. Schwefelalkali, schwefligsaure Alkalien oder dgl., zusetzt. —

Die Seifenlösung hat vor den Ätzalkalien den Vorteil, daß sie nicht nur eine oberflächliche Wirkung hervorruft, sondern durch die ganze Masse hindurchdringt. Außerdem fällt die starke Ätzwirkung auf den Kautschuk fort. Die Regenerierung wird am besten bei 110—180° unter Druck ausgeführt. *Karsten.*

**Verfahren zur Entfernung von Gewebefasern aus zu**

**regenerierenden Kautschukabfällen mit Hilfe von Alkali.** (Nr. 190 506. Kl. 39b. Vom 9./11. 1904 ab. Ludwig Thorwald Petersen in Akron [V. St. A.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Entfernen von Gewebefasern aus zu regenerierenden Kautschukabfällen mit Hilfe von Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle mit einer schwachen Ätzalkali-lösung bei einer ihren Siedepunkt nicht überschreitenden Temperatur und unter hohem hydraulischen Druck behandelt werden. —

Eine schädliche Einwirkung der Ätzalkali-lösung auf den Kautschuk tritt nicht ein, da der Siedepunkt nicht überschritten wird. *Karsten.*

## II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

### Über die Qualität der gekochten Firnisse. (Oil. and Colour. 31, 179. [1907].)

Verf. beklagt, daß die Fabrikation der gekochten Firnisse zurzeit nicht mit der notwendigen Sorgfalt betrieben wird. Es müßte von der Qualität des verwendeten Leinöles an bis zur Verpackung der fertigen Produkte den Arbeiten mehr Beachtung geschenkt werden, damit das schon jetzt daniederliegende Geschäft nicht noch mehr abnimmt. *Nn.*

### A. H. Gill. Bestimmung von Harz in Firnislack.

(J. Am. Chem. Soc. 12, 1723 [1906].)

Die Gegenwart von Harz in Firnissem verursacht eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, geringere Oberflächenadhäsion und Härte und bedeutet den Ersatz der wertvollen Kopal- und Kauriharze durch billiges. — Die Bestimmung geschieht nach Abtreiben des Terpentinöls durch Feststellung der Jod- und Bromzahl, der Verseifungs-, freien Säure- und Esterwerte. Die vom Verf. mitgeteilten Jodzahlen für reine Kauri-, reine Harz- und gemischte Firnissem zeigen, daß die Jodzahl keinen Aufschluß über eine Verfälschung zu geben vermag; auch die Bromzahl, obschon deutlichere Differenzen zeigend, läßt sich nur unvoll-

kommen zur Beurteilung einer Verfälschung verwerten:

Zusammensetzung	Gesamt	Bromzahl	addiert	substituiert
Kauri rein	108,7	107,7	70,1	73,8 19,3 17,0
Harz rein	80,4	84,4	1,6	3,1 39,4 40,6
$\frac{1}{4}$ Harz, $\frac{3}{4}$ Kauri	91,4	84,4	34,5	28,6 28,5 22,9
unbekannt	76,4	76,4	45,3	41,9 15,5 17,3

Verseifungszahl, freie Säure und Ester (letzterer als Differenz der beiden ersten) wurden nach den üblichen Methoden bestimmt:

Zusammensetzung	Versei- fung	Freie Säure	Ester	Mittel
Harz rein . . . . .	182,3	160,1	22,2	{ 23,1
Harz rein . . . . .	185,7	161,7	24,0	
Harz, gewöhnliches .	172,3	159,7	12,6	
$\frac{1}{4}$ Harz, $\frac{3}{4}$ Kauri .	134,8	62,0	72,8	{ 75,3
dto.	121,6	43,9	77,7	
$\frac{1}{2}$ Harz, $\frac{1}{2}$ Kauri .	143,5	88,0	55,5	
Kauri . . . . .	124,2	41,0	83,2	{ 48,0
Kauri . . . . .	129,7	45,0	84,7	

Wenn man unter Benutzung der Mittelwerte der Esterzahl und der Formel

$$x = \frac{100(1-n)}{m-n}$$

den Prozentgehalt der Verfälschung berechnet, so erhält man für einen Firnis mit  $\frac{3}{4}$  Kauri 85%, mit  $\frac{1}{2}$  Kauri und  $\frac{1}{2}$  Harz 53%. Diese Werte scheinen Verf. hinreichend, um die Esterbestimmung als brauchbare Methode zu bezeichnen. *Nn.*

#### L. E. Andés: Bestimmung der Konsistenz von Lacken (Chem. Revue 14, 76 [1907].)

Verf. verweist auf die Schwierigkeiten, die Ungeübten bei der Konsistenzermittlung und -einhaltung bei der Fabrikation entgegentreten. Nach Besprechung des Stahlischen Apparates, dessen Gebrauch auf einer vergleichenden Messung der Zeitdauer beruht, die eine Luftblase braucht, um in einer Lacksäule aufzusteigen, schlägt Verf. als einfachste Methode die Benutzung eines gewöhnlichen Aerometers (für Flüssigkeiten leichter als Wasser) vor. Da die Zahlen für die Konsistenz je nach der Zusammensetzung sehr verschieden ausfallen werden, so muß für jede Lacksorte nach einer Normalprobe festgestellt werden, bis zu welchem Grade der Skaleneinteilung das Aerometer einsinken darf. *Nn.*

#### C. Mellhiney, A. C. Langmuir, M. Toch, M. Wallerstein und A. Gill: Über die Schellackanalyse. (J. Am. Chem. Soc. 29, 1221 [1907].)

Von den verschiedenen Methoden zur Schellackbestimmung hat sich nur diejenige geeignet erwiesen, die auf dem verschiedenen Halogenbindungsvermögen von Schellack und Harz beruht. Als Normalmethode empfohlen Verff. die von Langmuir ausgearbeitete Arbeitsweise, bei welcher W y s s e s c h e Lösung zur Verwendung gelangt. Wichtig für den Ausfall der Resultate ist die Stärke des Eisessigs, die nach den Angaben der Verff. mittels des Schmelzpunktes ermittelt werden und einem F. von 14,7—15° entsprechen soll.

*Nn.*

#### Brauerpeche und Brauerlacke. (Seifensieder-Ztg. 41, 977 [1907].)

Ein wichtiges Erzeugnis der Harzindustrie, das in Massen abgesetzt wird, ist das Brauerpech. Die rohen Fichtenharze entsprechen zwar am besten den Anforderungen, sind aber zu teuer. Dagegen

ist die Fabrikation der mit Wachs dargestellten Peche eine sehr mannigfaltige. Durch einfaches Zusammenschmelzen von Harz und Wachs wird kein günstiges Resultat erzielt. Die saure, wässrige Flüssigkeit des (amerikanischen) Harzes und der Gehalt an Pinolin geben dem Pech einen unangenehmen Geschmack. Man verwendet das Harz deshalb erst nach einer Destillation. — Die sogen. Brauerlacke, Bottichglasuren usw. sollen denselben Zweck erfüllen, wie das Pech. Sie bestehen im wesentlichen aus einer Auflösung von Harz in Alkohol, der man venetianischen Terpentin und ähnliche Produkte hinzufügt, um sie genügend elastisch zu machen. Verf. gibt von beiden Kategorien erprobte Vorschriften. *Nn.*

#### L. E. Andés: Über das Mastixharz. (Chem. Revue 14, 190. [1907].)

Die Stammpflanze des Mastix, die *Pistacia lentiscus*, findet sich über die südeuropäischen und nordafrikanischen Küsten verbreitet; zur Mastixgewinnung wird aber ausschließlich die auf Chios kultivierte Varietät Chio D. C. herangezogen. Geringe Mastixsorten kommen auch aus Afghanistan und Belutschistan; diese stammen von *Pistacia cabulica* Stocks. Die besten Sorten Mastix, die im Orient als Kaufmittel dienen und Fliskari oder Seraillharz genannt werden, kommen nicht zu uns. *Nn.*

#### Deér: Ein Beitrag zur Untersuchung des Jalapenharzes. (Apothekerztg. 22, 862—864. 5./10 1907. Budapest.)

Nach Verf. ist der Abschnitt über Jalapenharz in D. A.-B. IV, der in mehr oder weniger veränderte Form in andere Arzneibücher übergegangen ist, revisionsbedürftig. Verf. zeigt z. B., daß die Chloroformlöslichkeit des Harzes bei weitem größer ist, als es von den meisten Arzneibüchern — ausgenommen die U. S. Ph. — angegeben wird. Gleichzeitig wendet er sich gegen die Aufnahme von quantitativen Reaktionen, wie Säure-, Verseifungs- und Esterzahlen, weil die Chemie des Jalapenharzes zurzeit noch nicht genügend geklärt ist. Schließlich schlägt er auf Grund eigener Versuche im Text ersichtliche Abänderungen der bestehenden Prüfungs-Vorschriften vor. *Fr.*

#### Ed. Graefe: Bitumen und Retinit. (Braunkohle 6 217. 1907.)

Das Braunkohlenbitumen wird durch Extraktion der Kohle mittels Lösungsmittels, in der Regel Benzol, gewonnen. Allerdings sind die jetzt gefundenen Kohlen bitumenärmer als die früheren, sie enthalten durchschnittlich 8—15% Bitumen, vereinzelt werden reichere gefunden. Der früher verschwelt Pyropisit enthält bis 70% Bitumen. Nicht alle Lösungsmittel wirken in gleichem Maße auf die Kohle ein, sowohl qualitativ wie quantitativ wird die Bitumenausbeute durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflußt. Das Bitumen stellt eine dunkelbraune, spröde Masse von muscheligem Bruch und etwa vom Schmelzpunkt 80—90° dar. Es besteht sowohl aus freien Säuren wie den Estern dieser Säuren mit hochmolekularen Alkoholen und ist als ein Wachs anzusprechen. Ein Teil der Säuren ist an Kalk, Magnesia und Tonerde gebunden, daher der nie fehlende Aschengehalt des Bitumens, der nicht etwa von mechanisch mitgerissener Kohle herührt. Bei der Destillation zersetzt sich das Bitumen unter Bildung von Paraffin und von Ölen, die

Paraffingewinnung aus Bitumen würde aber unökonomisch sein, da noch nicht einmal 50% Paraffin gewonnen werden. Das Bitumen dient zur Herstellung von Montanwachs nach Boyens Verfahren (siehe diese Z. 14, 1110. 1901), ferner als Zusatz zu Phonographenwalzen, für Schuhcremes und Lacke. Zurzeit wird Bitumen von sechs Fabriken hergestellt. Die Produktion mag etwa 1000 t im Jahre betragen, wodurch der Bedarf annähernd gedeckt wird, es sei denn, es werden neue Verwendungsarten gefunden. Ein Ersatz der Schwelereien durch Extraktionsanlagen ist schon aus diesem Grunde völlig ausgeschlossen, ganz abgesehen davon, daß man das in den Schwelereien investierte Kapital nicht brach liegen lassen kann. — Völlig verschieden im Aussehen und den sonstigen Eigenschaften vom Bitumen ist der Retinit. Er stellt bernsteinartige durchsichtige Stücke oder aus Kristallplättchen bestehende Aggregate vor, die in die Kohle eingesprengt sind. Bei der chemischen Untersuchung erweist er sich als echtes Harz. Der große Unterschied vom Bitumen weist darauf hin, daß das Bitumen nicht aus Pflanzenharz entstanden sein kann. Man muß vielmehr, wie schon Krämer und Spilker, sowie Heinhold getan haben, im Bitumen den beim Verweszen wachshaltiger Pflanzen bleibenden Rückstand erblicken. Bestärkt wird diese Annahme durch Versuche des Verf., der nachweist, daß heute noch vorkommende Pflanzenwachse, z. B. Karnaubawachs, im physikalischen und chemischen Verhalten dem Bitumen sehr ähnlich sind, ebenso wie sich die von beiden Materialien erhaltenen Destillationsprodukte gleichen.

G.

**M. V. Cambon. Eine neue Bestimmungsmethode für Leim und Gelatine.** (Moniteur Scient. Nr. 786, 399 [1907].)

Nach Verf. früheren Beobachtungen hat als zuverlässigstes Kriterium für den Wert einer Gelatine sein Adhäsionsvermögen zu gelten, d. h. seine Fähigkeit, nach dem Trocknen an Gegenständen zu haften, oder diese zusammenzuhalten. Das Adhäsionsvermögen der Gelatine steht aber in direkter Beziehung zu seiner Erstarrungsgeschwindigkeit, und je besser eine Gelatine ist, bei desto höherer Temperatur erstarrt ihre Lösung, oder desto weniger leicht schmilzt sie. Auf diesen Überlegungen beruht der vom Verf. konstruierte Apparat das Fusiometer. Ein nur wenige ccm fassender, etwas konischer Tiegel aus poliertem Messing mit ebener Bodenfläche nimmt die Gelatinelösung auf, ein dem Boden dieses Gefäßes angepaßter kleiner Zylinder wird hineingesetzt und die Gelatinelösung erstarrt gelassen. Die ganze Vorrichtung hängt man in ein Wasserbad, das wiederum durch ein Wasserbad erwärmt ist. Sobald der Schmelzpunkt der Gelatine erreicht ist, fällt der an dem Zylinder haftende kleine Tiegel zu Boden; die Temperatur wird schnell abgelesen. Der Apparat eignet sich sehr für Fabrik- und Handelsanalysen.

Nn.

**Verfahren zur Darstellung harzartiger Körper zur Herstellung von Firnis, Lacken, Siegellack u. dgl.** (Nr. 191 011. Kl. 12o. Vom 14./6. 1906 ab. Georg Orloff in Kostroma [Rußl.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung harzartiger Körper zur Darstellung von Firnis,

Lacken, Siegellack u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man Terpentinöl mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak neutralisiert und nach Trennen von Ammoniumsulfat mit Ammoniak erhitzt. —

Während bei Einwirkung von Formaldehyd auf Pinen in Gegenwart von Alkohol unter Druck ein mit Wasserdampf übergehendes Öl entsteht, bildet sich bei vorliegendem Verfahren ein fester harzartiger Körper, dessen Lösungen in leichtem Steinkohlenteeröl und Essigester schnell trocknende Lacke von besonderer Elastizität ergeben. Durch Beimischung von Magnesium- und Zinkresinat mit darauf niedergeschlagenen Farbstoffen erhält man beim Erhitzen farbige Lacke. Die Ausbeute an Harzkörper beträgt z. B. aus russischem Kienöl im Mittel 80—83%.

Karsten.

**Verfahren zum Filtrieren von Lacken.** (Nr. 189 514.

Kl. 22h. Vom 6./4. 1906 ab. Internationale Elektro-Lack-Werke, G. m. b. H., System Dr. Kronstein in Bruchsal-Karlsruhe.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Filtrieren von Lacken, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kochsalz oder von hygroskopischen Salzen, wie Chlormagnesium und Chlorcalcium, als Filtermaterial in feinkörniger Form gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von bleichend wirkenden Salzen. —

Durch das Verfahren wird der Übelstand der Verstopfung der Filtertücher vermieden, außerdem werden auch die flüssigen, wässrigen Trübungen ausgeschieden.

Karsten.

**Verfahren zum Auflösen von Horn und hornhaltigen Körpern.** (Nr. 191 552. Kl. 22g. Vom 27./10.

1905 ab. Firma S. Diener, Chemisches Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie in Zürich.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Lösung von Horn und hornhaltigen Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Körper mit Fett- oder Harzsäuren oder mit fett- oder harzsäurehaltigen Substanzen bei einer Temperatur von etwa 300° ohne Druck oder mit Druck bei einer die Spaltungsgrenze nicht übersteigenden Temperatur längere Zeit erhitzt werden. —

Die Produkte sollen in erster Linie in der Firnis-, Lack- und Malerfarbenfabrikation als Zusatz zu den Bindemitteln oder Farbkörpern befußt Erzielung größerer Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärläden oder chemische Agenzien benutzt werden, ferner auch als Isoliermittel in der Elektrotechnik.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen.** (Nr. 189 262.

Kl. 12q. Vom 19./7. 1905 ab. Fabriques de Produits de Chimie organique de Laire in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese auf Temperaturen über 100°, am besten im Vakuum erhitzt. —

Die Phenolalkohole werden durch Kondensation

äquimolekularer Mengen von Formaldehyd und Phenolen erhalten. Je nach Anwendung einzelner Phenolalkohole oder verschiedenartiger Gemische, welch letztere auch durch Einwirkung von Formaldehyd auf Mischungen verschiedener Phenole erhalten werden können, erzielt man Produkte, welche den verschiedenen Harzen ähnlich sind. Von den bei der Kondensation von Formaldehyd und Phenolen entstehenden harzartigen Polymerisationsprodukten (Pat. 140 552, 157 553<sup>1</sup>), franz. Pat. 329 982) unterscheiden sich die neuen Produkte durchaus hinsichtlich ihrer Eigenschaften. *Karsten.*

**Schiffsanstrichmasse.** (Nr. 189 947. Kl. 22g. Vom 29./12.1906 ab. Paul Horn in Hamburg.) **Patentanspruch:** Schiffsanstrichmasse, gekennzeichnet durch den Gehalt an Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. —

Die Wirkung der Masse soll auf der Spaltung in ihre Komponenten Phenol und Formaldehyd beruhen. Sie ist gegen Angriffe durch das Wasser widerstandsfähig. Die Masse kann auch als Überzug von Zimmerwänden u. dgl. zum Schutze gegen Schwamm und Ungeziefer benutzt werden.

*Karsten.*

## II II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**J. E. Teeple. Terpentinöl aus Abfallholz.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 811—812. 31./7. 1907. [5/10. 1906]. Vortrag, Boston, Mass.)

Bei der Gewinnung des echten Terpentinöls durch Anschlagen der Koniferenstämmе nach dem „boxingsystem“ werden die Bäume stark verwundet und im Lauf der Zeit so geschwächt, daß sie bei starkem Wind leicht an der Zapfstelle brechen. Infolge des hohen Harzgehalts faulen die stehengebliebenen Stümpfe nicht, sondern können jahrelang Wind und Wetter trotzen. Der Gedanke, aus diesem Holz „Terpentin“ zu gewinnen, ist schon sehr alt; bereits im Jahre 1841 unterwarf man das Holz der trocknen Destillation in der Erwartung der bei Laubhölzern erzielten guten Ausbeuten an Essig, Gas, Teer und Holzkohle. Der negative Ausfall dieser Versuche führte dazu, das in Harzbädern erhitzte Holz mit Dampf zu destillieren; doch hatte dies Verfahren den Nachteil hoher Kosten und der Feuersgefahr, zudem waren die Ausbeuten auch hier unbefriedigend. Ebensowenig war der Behandlung des Holzes mit überhitztem Dampf Erfolg beschieden, die eine partielle Trockendestillation mit ihren Nachteilen bewirkte. Verh. hält die Anwendung nicht überhitzten Dampfes, die zuerst im Jahre 1864 angegeben wurde, für die geeignete Methode. Bei gut eingerichteten und gut geleiteten Anlagen soll die Ausbeute pro Klafter Holz von  $8 \times 4 \times 4$  Fuß zwischen 6 und 25 Gallonen (1 Gall. = 3,6 l), im Durchschnitt 12—15 Gall. Öl betragen. Bei richtig geleiteter Betrieb soll das resultierende Öl dem aus Pinusbalsam gewonnenen Terpentinöl mindestens gleichwertig, wenn nicht überlegen sein. Die Verwendung des ausdestillierten Holzes ist ein noch ungelöstes Problem; es ist versucht worden, es zu verkohlen oder zu Papier zu verarbeiten, einstweilen aber ohne rechten Erfolg. *Rochussen.*

<sup>1)</sup> S. diese Z. 16, 353 (1903) und 18, 627 (1905).

**O. Aschan. Zwei neue Terpene.** (Berl. Berichte 40, 2750. 8./6. 1907.)

Aus den beim Behandeln von amerikanischem Rohpinien mit HCl-Gas erhaltenen flüssig bleibenden Chloriden wurde durch Abspalten der HCl mittels heißer Alkalien ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen gewonnen, aus dem durch Fraktionieren konstant drehende Anteile von den Kp. 145—146—146,5 bis 148° herausgearbeitet wurden. Die Analyse ergab die Formel  $C_{10}H_{16}$ . Konstanten:  $D_4^{20} 0,8599$ ;  $n_D^{20} 1,45768$ ;  $[\alpha]_D + 1,63^\circ$ ; Mol.-Refr. gef. 43,20, ber. für eine Doppelbindung 43,53. Das Terpen, dem der Name Pinolen gegeben wurde, war also bicyclisch und einfach ungesättigt. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine auf  $-10^\circ$  gekühlte ätherische Lösung des Terpens resultierte das Hydrochlorid  $C_{10}H_{17}Cl$  vom F.  $38^\circ$ , das sehr leicht, schon bei der Behandlung mit kaltem Wasser, HCl verlor. Auch addierte das Pinolen Brom, doch war das Additionsprodukt nicht einheitlich; Nitrochlorid, Nitrosit und Nitrosat konnten nicht in fester Form erhalten werden. Beim Kochen mit 10%iger  $H_2SO_4$  oder 20%iger Oxalsäurelösung blieb das Pinolen unverändert. Die Oxydation mit sodaalkalischer  $KMnO_4$ -Lösung ergab ein unbeständiges Oxydationsprodukt, das nach Campher, Bornol und Essigsäure roch. Durch Hydratation nach Bertram-Walbaum entstand das Acetat eines festen Alkohols  $C_{10}H_{18}O$ , der bei 202—203° siedete. Das dem Alkohol entsprechende Keton lieferte ein anscheinend nicht ganz einheitliches Semicarbazone vom F. 224—225°. Durch Kochen des Pinolenchlorhydrats mit Anilin resultierte unter Eliminierung der HCl ein Terpengemisch, das zum größten Teil bei 154—155°, zum geringeren Teil bei 155—156° siedete. Konstanten  $D_4^{20} 0,8648$  bzw.  $0,8669$ ;  $[\alpha]_D + 5,46$  bzw.  $+ 6,46^\circ$ . Camphen schied sich trotz Abkühlung auf  $-15^\circ$  nicht ab. Die Hauptfraktion zeigte eine auf eine Doppelbindung stimmende Molekularrefraktion ( $n_D^{20,8} 1,47055$ ). Dieses Isopinen genannte Terpen lagerte 1 Mol. Brom, ebenso 1 Mol. HCl an und lieferte hierbei ein Hydrochlorid vom F. 36 bis 37°, anscheinend identisch mit dem aus Pinolen erhaltenen Chlorid. Feste Nitrosoderivate wurden auch aus Isopinen nicht erhalten. Der durch Hydratation gewonnene Alkohol war gleichfalls fest und hatte den Kp. 202—203°; das Semicarbazone des entsprechenden Ketons schmolz bei 221°. In gleicher Weise war das Isopinen gegen verd.  $H_2SO_4$  und gegen 20%ige Oxalsäurelösung beständig.

Aschan nimmt in beiden Terpenen ein System von zwei Fünfringen an, ähnlich wie in Camphen, Bornylen und Fenichen. *Rochussen.*

**P. Bohrisch. Die Vanillinsalzsäurereaktion für den Nachweis von Campher.** (Pharm. Zentralh. 48, 527. 26./6. 1907.)

Löst man natürlichen Campher oder Borneol in Vanillinsalzsäure (0,05 g in 1 ccm einer 1% Vanillin enthaltenden 25%igen HCl), so treten beim Erwärmen auf 30, 60, 75 und 100° die bekannten, zwischen Blaugrün, Grau und Rosa schwankenden Farbenterscheinungen auf. Mit zwei Proben synthetischen Camphern vom F.  $160^\circ$  und  $173—174^\circ$  blieben jedoch die Farbreaktionen aus, selbst als dem Reagens  $H_2SO_4$  zugesetzt wurde. Dieser Unterschied gestattet, in einem Gemenge von syn-

thetischem und natürlichem Campher einen Gehalt an letzterem bis zu 10% herab zu erkennen; ein Gehalt von 5% war nicht mehr nachweisbar. Zur quantitativen Bestimmung des synthetischen Produktes eignet sich die Methode nicht; hierfür dient die polarimetrische Methode, falls, wie meist, der synthetische Campher inaktiv ist. Die Verwendung des letzteren zur Herstellung von Campherspiritus läßt sich nachweisen, indem man den Campher mit Wasser ausfällt, dekantiert, das Ausgeschiedene mit Petroläther aufnimmt, verdunstet und den Rückstand in angegebener Weise prüft. Verf. vermutet, daß eine noch nicht bekannte Verunreinigung des natürlichen Camphers die Farbenreaktion hervorruft, und ist mit der experimentellen Prüfung dieser Frage beschäftigt. *Rochussen.*

**J. E. Crane und C. M. Joyce. Bemerkungen zur Analyse des Camphers.** (J. Soc. Chem. Ind. **26**, 386—388. 30/4. [15/2.] 1907. Neu-York.)

Verf. stellten durch dreimaliges Umrystallisieren aus „proof spirit“ ( $D^{15,15} 0,9200$ ) reinen Campher (F. 179,1—179,4°) dar. Zur Analyse dienten folgende drei Verfahren:

1. Sublimationsmethode. Etwa 1 g (genau gewogen) reinsten Camphers wird in ein Uhrglas von 2 Zoll Durchmesser gegeben, darüber ein abgeschliffenes, 3 Zoll großes Uhrglas gedeckt und das Ganze etwa 30 Minuten auf einer Metallschale über einer kleinen Flamme erhitzt. Wenn der Campher vollständig heraufsublimiert ist, wird die Flamme gelöscht, nach 5 Minuten ein zweites genau passendes, abgeschliffenes Uhrglas über das Sublimat gedeckt, 1 Stunde im Exsiccator getrocknet und gewogen. Nichtflüchtige Substanzen können auf dem kleineren Uhrglas gewogen werden. Verschieden lange Dauer des Erhitzens, die zwischen 10 Minuten und 1 Stunde schwankte, hatte keinen nennenswerten Einfluß auf die Resultate, die innerhalb 0,5% übereinstimmten, aber, den reinen Campher zu 100% angenommen, alle um 3% hinter der Theorie zurückblieben. Immerhin wird diese Methode, unter Berücksichtigung dieser Korrektion von 3%, für rohe, schnell auszuführende Bestimmungen empfohlen. 2. Methode der Bestimmung der Dichte. Man löst reinstem Campher in Mengen von 0—30 g und zwar um halbe Gramme steigend, in reinem Handelsbenzol zu 100 ccm auf und ermittelt die Dichten der Lösungen bei 20°/15,5°. Dann werden genau 10 g der Probe zu 100 ccm gelöst und die Dichte der Lösung bei 20°/15,5° bestimmt. Aus dieser wird der Camphergehalt durch Interpolation ermittelt. 3. Polarisationsmethode. Diese von Landolt-Förster angegebene Methode beruht auf der Bestimmung der Drehung einer Campherbenzollösung im Laurentschen Apparat. Das Benzol muß toluol- und thiophenfrei sein. Mit reinem Merck'schen Benzol wurden die richtigen Werte erhalten, sowohl in einem Laurentschen Apparat wie in einem von Schmidt & Haensch. Die Abweichungen schwankten zwischen +0,07 und +0,14%. Unbrauchbar war die auf der Ermittlung der Volumausdehnung einer Campherpetrolätherlösung basierende Methode von Arnos.

Nach diesen drei Verfahren wurde ein roher Japancampher untersucht:

1. Sublimationsmethode: (Mittel aus vier Ver-

suchen, Korrektion 2,77%) Gehalt an Campher: 95,0%, an Nichtflüchtigem: 0,18%.

2. Methode der Dichtebestimmung: (Mittel aus drei Versuchen): 95,4%.

3. Polarisationsmethode: (Mittel aus vier Versuchen) 93,3%.

Nach dem F. 174—175,5° zu urteilen, muß das Sublimat Campheröl enthalten: demnach muß Methode 1 allgemein zu hohe Werte ergeben. Der noch höhere Wert, den Methode 2 liefert, erklärt sich aus dem Einfluß des Feuchtigkeitwassers auf das spez. Gewicht. Es wurde versucht, diese Fehlerquelle dadurch zu korrigieren, daß man die Werte der Vergleichstabelle auf feuchtes Benzol ( $D = 0,8794$ ; trockenes: 0,8782) umrechnete. Die unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit bei reinem und bei dem rohen Campher angestellten Bestimmungen der Dichte ergaben für ersteren einen Gehalt von 106,9 bzw. 106,3%, für letzteren 101,4 und 101,2%. Die höheren Zahlen zeigten deutlich den Einfluß des Wassers auf die Dichte, und die Prozentzahl des Rohcamphers wurde demgemäß durch 1,066 dividiert. Immerhin blieb der Mittelwert der dann resultierenden Zahlen, 94,5%, zu hoch, was weiter für die Anwesenheit von Campheröl sprach.

Die Förster'sche Methode der Reinigung des Camphers führte nicht zum Ziel, da bei reinem Campher Verluste von 2—3% eintraten. Am wenigsten wird die polarimetrische Methode von Verunreinigungen beeinflußt, die einen dem wahren Gehalt nahe kommenden Wert ergeben dürfte. Die Differenz zwischen den Zahlen der Methoden 1 und 3 dürfte als Ölgehalt anzusehen sein. Hiernach würde dem in Rede stehenden Rohcampher die Zusammensetzung zukommen: 93% Campher, 2% Campheröl, 5% Feuchtigkeit, 0,18% Nichtflüchtiges. Bei dem synthetischen Campher spielen die Verunreinigungen Camphen, Borneol usw. dieselbe Rolle wie das Campheröl und beeinflussen die Zahlen der Methoden 1 und 2 in demselben Sinne. Wegen der Inaktivität des synthetischen Produkts führt die Polarisationsmethode nicht zum Ziel und kann nur zur Unterscheidung zwischen natürlichem und synthetischem Campher dienen. Einige Proben des letzteren ergaben folgende Zahlen: Rohprodukt F. 150—155°; Sublimat 98,2%. Portchester-Camph. amph. F. 171—173°; Schering, Handelsprodukt F. 171—175°; Rohcampher derselben Firma: F. 150—156°. — Verf. kommen zu dem Schluß, daß für den synthetischen Campher die bisherigen Untersuchungsmethoden unzulänglich sind.

*Rochussen.*

**Fabrikation künstlichen Camphers.** (Englisches Patent Nr. 21 171/1906. Dr. John Naish Goldsmith Xylonite Works, Brantham Suffolk.)

Zur Erzeugung des Camphers ist folgende Beschreibung gegeben: 250 Teile Bornyläthyläther oder Isobornylmethyläther, 710 Teile Salpetersäure (spez. Gew. 1,420) und 500 Teile Wasser werden unter einem umgekehrten Kondensator erhitzt, so daß eine gleichbleibende Entwicklung roter Dämpfe stattfindet. Nach ca. drei Stunden ist die Reaktion beendet. Man hebt einen Teil der öligen Masse, welche oben aufschwimmt, ab und schüttelt diese mit Wasser oder Alkalilösung. Wenn die Oxydation beendet ist, so bildet sich eine feste Masse von Campher. Um den Prozeß zu beschleunigen, kann man

der Mischung  $H_2SO_4$  zufügen. Die Reaktion der Salpetersäure kann unterstützt werden durch die Zugabe reduzierender Substanzen, so z. B. Stärke, Melasse oder Kupferfeilicht. Der rohe Campher wird von der saueren Lösung entfernt und gewaschen. Er enthält ein gelbes Nebenprodukt, welches seine schmutzige Farbe bewirkt. Der rohe Campher wird mit Dampf destilliert, der größte Teil geht über, und die Verunreinigungen bleiben in der Destillierblase als braunes Öl zurück. Der Campher wird schließlich gelöst und mit Alkalilösung gebleicht.

**Aus dem Oktoberbericht 1907 der Firma Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig.**

Im Betelöl wurden neu aufgefunden ein schwach linksdrehendes Terpen, Cineol, Eugenolmethyläther, Caryophyllen, ferner in einer Menge von 1,8—2% Allylbrenzcatechin, das dem Betelphenol zugrunde liegende Phenol. Identifiziert wurde das Allylbrenzcatechin (F. 48—49°) durch die Überführung in Eugenolmethyläther.

Boldoblätteröl enthielt Cymol und Cineol (zusammen etwa 30%) und den charakteristischen Bestandteil des amerikanischen Wurmsamenöls  $C_{10}H_{16}O_2$  (40—45%).

Champacablütenöl von Java, das vorwiegend aus den weißen Blüten von *Michelia longifolia*, zum geringeren Teile aus der gelbblühenden *M. Champaca* gewonnen war, enthielt in seinen niedrigsiedenden Anteilen Ester der Methyläthylengissäure, außerdem Geraniol, Linalool und ein linksdrehendes Terpengemisch; wahrscheinlich ferner Anthranilsäuremethylester und Eugenolmethyläther.

Eucalyptusöl. Zur Bestimmung des den Wert dieses Öls bedingenden Gehaltes an Cineol (Eucalyptol) dienten bisher die Doppelverbindungen des Cineols mit  $HBr$  oder  $H_3PO_4$ . Es ist aber bekannt, daß diese Doppelverbindungen sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit sind, und die Bestimmung infolge dieser Zersetzung sehr an Genauigkeit verliert und höchstens den Wert als Vergleichsmethode hat. Schimmel & Co. fanden, daß sich die Doppelverbindung des Cineols mit Resorcin sehr gut zur genauen quantitativen Bestimmung eignet, zu deren Ausführung man die Eigenschaft des Cincolcesorcins, in konz. Resorcinlösung löslich zu sein, benutzt. 10 ccm des cineolhaltigen Öls werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen mit so viel 50%iger wässriger Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa  $4/5$  gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Min. tüchtig durchgeschüttelt, die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Öls durch Nachfüllen von Resorcinlösung in den Kolbenhals gebracht und dort dem Volumen nach bestimmt. Durch Subtraktion dieses Volumens von 10 erhält man den Cineolgehalt des Öls, der dann durch Multiplikation mit 10 in Volumenprozenten ausgedrückt wird. Da bei sehr cineolreichen Ölen die Doppelverbindung auskristallisiert kann, verdünnt man solche Öle vorher zweckmäßig mit dem gleichen Volumen Terpentinöl und multipliziert das Resultat mit 2. Nach den mitgeteilten Beleganalysen liefert die Resorcinmethode bei Gemischen aus Cineol, Terpentinöl und Phellandren gut übereinstimmende Werte, die, mit den nach der  $HBr$ - und der  $H_3PO_4$ -Methode ermittelten Resultaten verglichen, die absolute Unzuverlässigkeit

keit letzterer beider erwiesen. Das aus der Cineolresorcinverbindung durch Kochen mit Wasser regenerierte Cineol zeigte den F. —4,6°. Nach den neueren Beobachtungen hat reines Cineol den F. gegen +1,5°; der früher zu —1° gefundene F., der auch in der Literatur erwähnt wird, ist demnach zu korrigieren.

Über die Gewinnung des mexikanischen Linaloöl, die in primitivster Weise fast ausschließlich von dortigen Indianern betrieben wird, bringt der Bericht ausführliche Mitteilungen nach den Angaben des dortigen Vertreters der Firma.

Neelkenblätteröl. Ein vom Imperial Institute, London, eingesandtes Muster hatte folgende Konstanten:  $D_{15}$  1,0493;  $a_D$  —1° 40';  $n_{D^{20}}$  1,533 29; Eugenolgehalt, mit 3%iger NaOH-Lauge im Cassiakölbchen bestimmt 87%; löslich in 1 Vol. und mehr 70%igen Alkohols.

Sadebaumöl. In einer höher als Sabinol übergehenden Fraktion (Kp. 220—237°; 78—94° bei 4 mm Druck) wurde Citronellol mittels der Phthalestersäure nachgewiesen.

Ein dalmatisches Salbeiöl von *Salvia officinalis* enthielt, im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, in der Fraktion, die normalerweise Borneol enthält und campherfrei ist, hauptsächlich d-Campher, nur wenig Borneol.

Aus einer Schrift von H. Hildebrandt über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung bringt der Bericht wortgetreu das über die Verbindungen der Campherreihe handelnde Kapitel. *Rssn.*

**Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus**

**Pseudojonon.** (Nr. 183 855. Kl. 12o. 6./4. 1905 ab. Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H. in Holzminden.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus Pseudojonon, darin bestehend, daß Pseudojonon mit Dimethylsulfat behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert wird. —

Die Verwendung des Dimethylsulfats als Kondensationsmittel an Stelle von Säuren ist zwar schon vorgeschlagen worden (Franz. Patent 345 764). Bei der Einwirkung auf Pseudojonon ergibt sich aber eine besondere Wirkung, indem wahrscheinlich zunächst Dimethylsulfat angelagert wird und das Zwischenprodukt bei der Wasserdampfdestillation zersetzt wird, wobei sich eine Mischung verschiedener Verbindungen bildet, von denen Jonon und ein neues methyliertes Jonon isoliert werden konnten, neben denen aber auch noch andere Ketone und wahrscheinlich Verbindungen mit oxydartig oder ätherartig gebundenem Sauerstoff entstehen. Bei Zersetzung des Zwischenproduktes mit Alkalien wird ein Teil des Pseudojonons regeneriert. Daneben aber entstehen ähnliche Produkte wie bei der Wasserdampfdestillation, die man mittels Natriumbisulfatlösung vom Pseudojonon trennen kann.

*Karsten.*

**Verfahren zur Entfernung der schlecht riechenden Bestandteile aus Klenölen und in gleicher Weise gewonnenen Harzdestillationsprodukten.** (Nr. 180 499. Kl. 23a. Vom 14./3. 1905 ab. Dr. Albert Hesse in Deutsch-Wilmersdorf.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Entfernung der

schlechtriechenden Bestandteile aus Kienölen und in gleicher Weise gewonnenen Harzdestillationsprodukten, darin bestehend, daß man die ev. in bekannter Weise mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxyden vorgereinigten Öle unter Zusatz kleiner Mengen eines Alkali- oder Erdalkalimetalles mit oder ohne Anwendung von Vakuum destilliert. —

Das Verfahren hat gegenüber solchen, bei denen mit oxydierenden Mitteln behandelt wird, den Vorteil, daß Verluste an wertvoller Substanz durch Zerstörung ungesättigter Verbindungen vermieden werden. Das Verfahren ließ sich aus der bekannten Behandlung von Terpentinöl mit Alkalimetall nicht entnehmen, weil Terpentinöl und Kienöl wesentlich verschieden sind, insbesondere durch die in letzterem enthaltenen, zum Teil sauerstoffhaltigen Bestandteile, die gerade wesentliche Ursachen des unangenehmen Geruches sind.

*Karsten.*

**Verfahren zur Reinigung von Kienöl.** (Nr. 180 207.

Kl. 23a. Vom 25./4. 1906 ab. Carl Kaa s in Berlin. Zusatz zum Patente 170 543 vom 11./9. 1902; siehe diese Z. 20, 847 [1907].)

**Patentanspruch:** Verbesserung des durch Patent 170 543 geschützten Verfahrens zum Reinigen von Kienöl, dadurch gekennzeichnet, daß in jenem Verfahren an Stelle der wässerigen Alkalien bzw. Erdalkalien trockenes Alkali bzw. Erdalkali zur Anwendung kommt. —

Durch die an sich bekannte Benutzung trockenen Alkalis oder Erdalkalis in dem Verfahren des Hauptpatentes wird der bei letzterem bisweilen eintretende Übelstand beseitigt, daß das Kienöl kleine Mengen Wasser von der wässerigen Lauge zurückhält, die dann die nachher anzuwendende alkoholische Lauge in ihrer Wirkung beeinträchtigen.

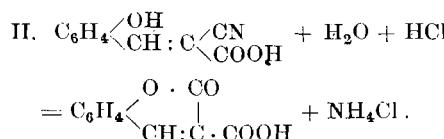
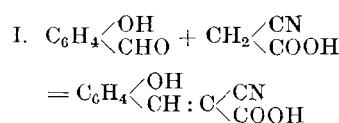
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäure.**

(Nr. 189 252. Kl. 12o. Vom 27./7. 1905 ab. Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H. in Holzminden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäure, darin bestehend, daß man gleiche Moleküle Salicylaldehyd und Cyanessigsäure in kalter wässriger Lösung in Gegenwart von Alkali zu o-Oxybenzylidencyanessigsäure kondensiert und diese durch Kochen mit Mineralsäuren in Cumarincarbonsäure überführt. —

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



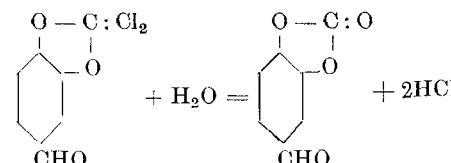
Der Verlauf der Kondensation konnte nicht vorausgesehen werden, da bei der Kondensation mit Cyanessigester zwei Moleküle des letzteren in den Aldehyd eingreifen.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd.** (Nr. 190 788. Kl. 12o. Vom 8./5. 1906 ab. Dr. Hermann Pauly in Würzburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Dichlorpiperonal mit wasserfreien Säuren behandelt, die durch Anhydrisierung oder Zersetzung Wasser abgeben. —

Die Reaktion, welche nach der Gleichung



verläuft, ist auch als Zwischenstufe bei der Überführung von Piperonal in Protocatechualdehyd durch Chlorieren in der Methylenegruppe und Behandeln des Produkts mit Wasser anzunehmen. Das Zwischenprodukt kann aber bei Verwendung von Wasser nicht isoliert werden, da es sofort verseift wird. Bei vorliegendem Verfahren ist die Isolierung möglich, weil erst im Verlaufe der Reaktion 1 Mol. Wasser von den zugesetzten Substanzen abgegeben wird. Als Zusatz besonders geeignet ist entwässerte Ameisensäure, Oxalsäure, Bernsteinäure. Das Protocatechualdehydcarbonat ähnelt in bezug auf die Umsetzungen seiner  $\text{CO}_3$ -Gruppe dem Carbonat des Brenzcatechins (Liebigs Ann. 300, 142); es soll zur Gewinnung von Riechstoffen und pharmazeutischen Produkten verwandt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid.**

(Nr. 175 662. Kl. 12o. Vom 19./3. 1902 ab. Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. und Dr. W. Naschold in Uerdingen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von haltbarem, neutralem Pinenhydrochlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man rohes oder vorgereinigtes Pinenhydrochlorid mit hydrolytisch wirkenden Agenzien so lange behandelt, bis eine Probe des Produkts beim Vergleich mit reinem Pinenhydrochlorid ergibt, daß eine leichtere Abspaltung von Chlorwasserstoff als beim reinen Pinenhydrochlorid nicht mehr erfolgt, ohne oder mit gleichzeitiger oder nachfolgender Behandlung mit polymerisierenden Agenzien, z. B. mäßig konzentrierter Schwefelsäure. —

Durch das Verfahren werden die Chlorwasserstoff leicht abspaltenden Nebenprodukte entfernt, die dem Pinenhydrochlorid von seiner Darstellung her anhaften und die Ursache seiner mangelhaften Haltbarkeit sind. Als Verseifungsmittel kommen Wasser, verdünnte Säuren, Alkalien, Erdalkalien und deren Carbonate in Betracht. Die Temperatur beträgt zweckmäßig 80—100°, da bei niedrigerer Temperatur die Verseifung unvollständig bleibt oder zu lange Zeit erfordert. Die Nachbehandlung mit polymerisierenden Mitteln hat den Zweck, ölige Körper zu entfernen, die den Schmelzpunkt des Produktes herabdrücken und auf andere Weise schwer zu entfernen sind. Von den durch Polymerisierung verharzten Ölen kann das Pinenhydrochlorid durch Dampfdestillation getrennt werden. *Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 182 044. Kl. 12o. Vom 16./11. 1902 ab. Zusatz zum Patente 175 662 vom 19./3. 1902; siehe vorstehendes Referat.)

**Patentansprüche:** 1. Ausführungsform des durch Patent 175 662 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Entfernung von Nebenprodukten das mit hydrolytisch wirkenden Mitteln behandelte Pinenhydrochlorid nicht mit mäßig konzentrierter, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. —

2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Behandlung mit konz. Schwefelsäure eine mechanische Trennung des festen Pinenhydrochlorids von der Schwefelsäure stattfindet. —

Die konz. Schwefelsäure greift das Pinenhydrochlorid bei dem Verfahren nicht an, dagegen werden die Nebenprodukte sehr schnell verharzt, so daß man das anhaltende Rühren in der Wärme nach dem Verfahren des Hauptpatentes ersparen kann. Auch kann man die Hauptmenge der Nebenprodukte bereits mechanisch abtrennen, während man nach dem Hauptpatent Destillation oder Sublimation anwenden muß. Letztere kann zur Erzielung eines ganz reinen Produktes auch hier verwendet werden und verläuft dann nach mechanischer Entfernung der Beimengungen wesentlich glatter. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.** (Nr. 184 635. Kl. 12o. Vom 5./9. 1905 ab. [H e y d e n].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die fettsauren Salze von Zink, Eisen oder Kupfer, oder unter Zusatz von Halogenzink die fettsauren Salze von anderen Schwermetallen anwendet. —

Während bei mehrwöchigem Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit Silberacetat in Eisessiglösung neben viel Camphen nur wenig Isobornylacetat entsteht (Berl. Berichte 32, 2309 [1899]) und durch Kochen von Pinenhydrochlorid in Eisessiglösung mit Bleiacetat Camphen und durch Erhitzen im Autoklaven eine Mischung von Bornyl- und Isobornylacetat gebildet wird (Franz. Pat. 349 896), verläuft das vorliegende Verfahren schon bei Wasserbadtemperatur im offenen Kessel glatt. Der Zusatz eines Zinkhalogensalzes begünstigt die Reaktion, bei Benutzung anderer fettsaurer Salze als derer von Zink, Kupfer und Eisen ist er Bedingung. Statt der fettsauren Salze von Zink, Kupfer und Eisen können auch deren Oxyde und Carbonate angewendet werden. *Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 185 933. Kl. 2o. Vom 17./1. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 635 vom 5./9. 1905; s. vorstehendes Referat.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch die Patente 184 635 und 189 261<sup>1)</sup> geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Begünstigung der Reaktion an Stelle von Chlorzink die Halogenverbin-

dungen des Eisens, des Kupfers und des Aluminiums verwendet. *Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 187 684. Kl. 12o. Vom 15./5. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 635 vom 5./9. 1905; s. vorstehende Referate.)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 184 635 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid, darin bestehend, daß man an Stelle des Oxyds von Antimon die Sauerstoffverbindungen oder Salze von anderen Metalloiden, deren Sauerstoffverbindungen mit Säuren Salze bilden, auf Pinenhydrochlorid oder -bromid in Gegenwart von Fettsäuren und Halogenzink einwirken läßt. *Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 189 261. Kl. 12o. Vom 17./1. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 635 vom 5./9. 1905; siehe vorstehende Referate.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 184 635 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der fettsauren Salze von Schwermetallen die fettsauren Salze des Magnesiums oder der Erdmetalle unter Zusatz von Chlorzink anwendet. —

Der Zusatz von Chlorzink ist unbedingt erforderlich; wird es fortgelassen, so bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Borneol.** (Nr. 182 943. Kl. 12o. Vom 9./11. 1904 ab. Dr. Albert Hesse in Wilmersdorf bei Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Borneol durch Oxydation von Pinenhaloidhydrat-Magnesiumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas auf die Magnesiumverbindung des Pinenjodhydrats oder die unter Anwendung geeigneter Katalysatoren dargestellte Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats oder -bromhydrats einwirken läßt und die dabei entstehenden magnesiumorganischen Verbindungen mit Wasser und verd. Säuren zersetzt. —

Für die Erzielung einer guten Ausbeute ist es erforderlich, von den, wie angegeben, dargestellten Haloidhydraten auszugehen, während bei Anwendung des Chlorhydrats ohne Katalysatoren eine gute Ausbeute nicht hat erhalten werden können. Die Überführung der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats mittels Kohlensäure in eine Carbonsäure ist allerdings bekannt, doch verläuft sie nicht glatt, und es war demgemäß die Überführbarkeit der Magnesiumderivate in die Hydroxylverbindungen nicht ohne weiteres vorauszusehen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat.** (Nr. 185 042. Kl. 12o. Vom 4./5. 1906 ab. Basler chemische Fabrik in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit wasserfreien, leicht schmelzbaren Metallsalzen der höheren Fettsäuren bewirkt. —

Die Verwendung von Alkalosalzen der höheren Fettsäuren ist bereits bekannt. Diese sind aber

<sup>1)</sup> Siehe folgende Spalte.

schwer schmelzbar, und es ist ein großer Überschuss an diesen Salzen und langes Erhitzen notwendig. Bei Benutzung von Salzen niederer Fettsäuren, z. B. Bleiacetat, bleibt die Reaktion unvollständig. Bei vorliegendem Verfahren verläuft dagegen die Reaktion glatt. Als Salze können beispielsweise die des Kupfers, Mangans, Bleis und Quecksilbers benutzt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinen-chlorhydrat.** (Nr. 189 867. Kl. 12o. Vom 21./7. 1905 ab. [B].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat, darin bestehend, daß man Pinenchlorhydrat mit wässriger Lösungen von Alkalosalzen der Phenole oder Naphthole zweckmäßig in Gegenwart dieser Phenole in freier Form erhitzt. —

Gegenüber dem bereits beschriebenen Verfahren der Einwirkung von trockenem Phenolalkali war die Möglichkeit des Arbeitens in wässrigen Lösungen nicht vorauszusehen. Das Verfahren verläuft außerdem schneller, und man spart die Entwässerung des Phenolalkalis.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol.** (Nr. 182 300. Kl. 12o. Vom 16./7. 1904 ab. C. F. B o e h r i n g e r & S ö h n e in Waldhof bei Mannheim).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol, darin bestehend, daß man auf Isoborneol oder Borneol nitrose Gase einwirken läßt und das entstehende Oxydationsprodukt mit Wasser zerstetzt. —

Beim Überleiten von gasförmiger salpetriger Säure über Isoborneol bzw. Borneol bildet sich durch Aufnahme der salpetrigen Säure eine leicht bewegliche Flüssigkeit, aus der, wenn man bis zur Blaugrünfärbung unter Abkühlen mit dem Gas sättigt, nach einiger Zeit unter Erwärmung Stickoxyde entweichen, die sich an der Luft rot färben. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bildet ein Öl, das, mit Wasser versetzt, zu Campher erstarrt. Das Öl ist wahrscheinlich mit dem bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure erhaltenen (K a c h l e r, Liebigs Ann. 159, 283) strukturidentisch. Der Campher entsteht rein und ohne Nebenprodukte. Der Verbrauch an salpetriger Säure ist gering, da die entweichenden Gase sich wieder oxydieren und von neuem verwendet werden können. Im Gegensatz zu der Oxydation mit Salpetersäure, bei der eine weitere Oxydation des gebildeten Camphers eintritt, wird nach vorliegendem Verfahren eine gute Ausbeute erhalten.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung der neutralen Campher-säurealkylester.** (Nr. 189 840. Kl. 12o. Vom 6./11. 1906 ab. J. D. R i e d e l A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester, darin bestehend, daß man auf die Salze der gewöhnlichen Rechts-camphersäure in wässriger oder alkoholischer Lösung Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht die Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester in einer einzigen glatten Reaktion. Dies war nicht vorauszusehen,

weil die Veresterung mit Dialkylsulfaten bisher nur bei einbasischen Säuren versucht worden ist, mit Ausnahme der Mellithsäure, bei welcher aber nur wenig neutraler Ester gebildet wird. Über die Alkylierung mittels Arylsulfonsäureestern waren überhaupt nur wenige Angaben vorhanden.

*Karsten.*

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

**Carl G. Schwalbe.** Über das Reduktionsvermögen einiger Cellulosearten. (Berl. Berichte 40, 1347 bis 1351 [1907].)

Die Hydro-, Oxy- und Hydratcellulosen unterscheiden sich durch ihr Reduktionsvermögen. Dieses kann nach folgendem Verfahren bestimmt werden: 3 g der zu untersuchenden Cellulose werden in 200 ccm Wasser möglichst fein verteilt mit 100 ccm F e h l i n g s e r Lösung versetzt und unter lebhaftem Rühren am Rückflußkühler eine Viertelstunde gekocht. Nach Ablauf dieser Siedezeit wird heiß filtriert, ausgewaschen, der Filterrückstand mit verd. Salpetersäure bis zur Lösung des Kupferoxyduls erhitzt, von der Faser filtriert und in der Kupferlösung elektroanalytisch das Kupfer bestimmt. Der gefundene Wert wird auf 100 g trocken gedachter Cellulose umgerechnet, nachdem in einer zweiten Probe des Untersuchungsmaterials der Wasser gehalt bestimmt worden ist. Die „Kupferzahlen“ verschiedener Cellulosen weisen beträchtliche Verschiedenheiten auf. Verbandwatte, mercerisierte Cellulose, Kunstseide zeigen sehr niedrige Werte (1—2), Hydrocellulose einen beträchtlich höheren Wert (5—6). Die durch Alkalibehandlung erhältlichen Hydratcellulosen scheinen von den durch Säuren entstehenden Hydrocellulosen verschieden zu sein. Zwischen Cellulose und mercerisierter Cellulose ist kaum ein Unterschied im Reduktionsvermögen; ebenso wenig zwischen Sulfitzellstoff und dem daraus durch Totmahlen erhältlichen Pergamyn, aus dem Fehlen chemischer Unterschiede kann also nicht auf die Hydratation geschlossen werden. Rohe Oxycellulose zeigt eine sehr viel höhere Kupferzahl (19) als die nach N a s t u k o f f gereinigte Oxycellulose (7—8). Die Reinigung durch Lösen in Natronlauge verursacht vermutlich eine Spaltung in Cellulose (Alkohol) und Acidcellulose (Säure), wie sie von B u m c e e und W o l f f e n s t e i n angenommen worden ist.

—x.

**Textiltechnische Untersuchungen.** (Mitt. a. K. Materialprüfungsamt, Gr.-Lichterfelde 24, 139 [1906].)

Das Amt hatte für eine Firma zwei Proben Segeltuch und zwei Garnproben auf Faserart untersucht und bei allen vier Proben außer Hanf auch Flachs gefunden. Der Antragsteller teilte mit, daß von anderer Seite die eine Probe Segeltuch und die Garnproben als nur aus italienischem Hanf hergestellt begutachtet seien. Der Gutachter glaubte, die Gegenwart von Hanf durch die Breite des Lumens, das Fehlen der Knoten und das Vorkommen von gespaltenen Enden bei den Fasern festgestellt zu sehen. Ferner seien einige Fasern durch eine Lösung von Anilinsulfat gelb gefärbt worden, was bei Flachfasern nicht der Fall sei. Das Amt ant-

wortete darauf, daß sich die mitgeteilten Merkmale sowohl bei Flachs als auch bei Hanf finden, und daß nur die Oberhautstücke, sowie die Quellungserscheinungen durch Kupferoxydammoniak mit Sicherheit Auskunft über die Art der Fasern geben.

Eine Firma sandte zwei Proben rot- bzw. blau gefärbten Militärtuches ein. Von seiten eines Kunden der Firma war wiederholt Klage darüber geführt worden, daß Tressen und Litzen, mit welchen das Tuch besetzt wurde, in ganz kurzer Zeit anliefen. Da hierbei äußere Einflüsse ausgeschlossen sein sollten, so wünschte die Antragstellerin zu wissen, ob in der Farbe des Tuches schädliche Bestandteile enthalten seien. Praktische Versuche, bei denen die Tuche, Litzen und Tressen in Berührung miteinander bei verschiedenen Wärmegraden, in mäßig feuchter Luft und in stark feuchter reiner Luft längere Zeit aufbewahrt wurden, ergaben in dem roten Tuch das Vorhandensein, in dem blauen Tuch die Abwesenheit von schädlichen Bestandteilen. Durch die chemische Prüfung wurden in dem roten Stoff leicht zersetzbare Schwefelverbindungen festgestellt, auf welche somit das Anlaufen der Tressen und Litzen auf dem roten Tuch wahrscheinlich zurückzuführen war.

Bei der Prüfung einer Probe Roßhaar wurde eine Beimischung von etwa 5% Pflanzenfasern festgestellt.

Massot.

**T. F. Hanousek. Über technisch mikroskopische Untersuchungen.** (Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. 26, 749 [1906].)

Bei der Unterscheidung farbiger und gefärbter Wollen bieten sich mancherlei Schwierigkeiten. Einige im Folgenden auszugsweise wiedergegebene Gutachten mögen dies näher erklären. Es lagen 2 Kops und zwölf Muster grauer, brauner und rötlicher Garne in Strähnen vor. Bezüglich der ersten wurde gefragt, ob in der Wolle gefärbte melierte Garne oder aber durchaus naturfarbige (aus heller und dunkler Wolle gesponnene) Wollengarne vorliegen. Betreffs der Strähne wollte man wissen, ob eine künstliche Färbung, bzw. eine Beimischung aufgefärbter Wollen zu einem an sich naturfarbigen Spinnmateriale vorhanden sei. Von den Kops war der eine schmutzigweiß mit gelblichgrauem Stich, der andere etwas heller. Das Garn bestand aus weißer Schafwolle, einzelne Haare sind braun oder schwarz. In kochender Salzsäure trat an den schwarzen Haaren stellenweise eine Aufhellung ein: diese helleren Stellen sind braun, aber durchaus nicht homogen braun, sondern sie erscheinen leichter und dunkler gestreift. An den ursprünglich braunen Haaren zeigte sich dasselbe Verhalten: Es sind hellere und dunklere Streifen vorhanden, deren Durchsichtigkeit mit der Intensität der Färbung korrespondiert. Kocht man das Haar in Kalilauge, so tritt die bekannte Quellung ein, aber auch eine teilweise Lösung des Farbstoffes, der die Flüssigkeit braun färbt; die braunen Haare hellen sich auf, die schwarzen bleiben tief braun bis zum Verquellen. Genau dasselbe Verhalten zeigen schwarze oder braune Menschen-, Affen- und Katzenhaare. Als wichtiges Moment kommt hinzu, daß es keinen schwarzen, auf Wolle applizierbaren Farbstoff gibt, der nicht durch kochende Salzsäure oder heiße kauische Alkalien irgend eine Veränderung erführe. Daraus ergibt sich schon, daß die schwarzen und

braunen Haare nicht gefärbt sein können. Den Ausschlag gibt das mikroskopische Bild. Die ungleichartige, in Streifchen und Strichelchen auftretende Färbung, die bei der künstlichen niemals auftritt, erklärt sich dadurch, daß der die Zellwände tingierende Teil des natürlichen Haarfärbstoffes durch das Kochen entfernt wird, während der in Körnchen in den Faserzellen enthaltene Teil mehr oder weniger unversehrt bleibt. Es werden somit die Wände der Faserzellen farblos, die dann mit den winzigen Intercellularräumen die lichten Strichelchen geben. Die Zellumina mit den Körnchen stellen die dunklen Streifen dar. Vergleicht man damit künstlich gefärbte Haare, so wird der Unterschied sehr deutlich. — An den zwölf Strähnen, die durchweg aus Alpacawolle bestanden, läßt sich wieder aufs sicherste nachweisen, daß nur farbige Wollen vorlagen. In Salzsäure zeigt kein einziges Muster eine Veränderung: in kochender Kalilauge löst sich ein Teil des Farbstoffs — ob schwarz oder braun — mit brauner Farbe, die Farbstoffkörnchen, die bei Alpaca so scharf hervortreten, bilden die bekannten Reihen. Manche Reihen sind heller, fast entfärbt, manche noch tief braun.

Massot.

**Desgleichen.** (Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. 26, 750

[1906].)

Zur Begutachtung wurde ein gelblichweißes (ungefärbtes), ein rot- und ein schwarzgrau gefärbtes Gewebe vorgelegt; an dem gefärbten finden sich Fasern vor, die sich nicht färben lassen, die Spinnerei behauptet, es liege ein fehlerhafter Färbeprozeß vor, der Färber dagegen erklärt, die Wolle enthalte „tote Haare“, die keine Farbe annehmen und im dunkelgefärbten Gewebe immer licht bleiben. An allen drei Mustern ist die doppelfädige Kette aus Baumwolle, der Schuß aus Schafwolle. Die Kettenfäden sind durchweg gleichfarbig, im Schuß sieht man am grünen Gewebe streckenweise hellgrüne, glänzende Streifen, die das Gewebe bezüglich der Farbe fehlerhaft machen. Die Wolle setzt sich aus sehr langen (bis 2,5 cm), meist groben Wollhaaren und zahlreichen Grannenhaaren zusammen, die meisten Grannenhaare sind normal, haben ein zusammenhängendes Mark oder Markinseln und starken Fasercylinder. Die Breite liegt meistens zwischen 55 und 70  $\mu$ . Neben diesen kommen vereinzelt überaus breite, an den weitesten Stellen 200—220  $\mu$  messende flache, fast bandartige Haare vor, deren Hauptgewebe ein großzelliges Mark ist, während der Fasercylinder auf eine Breite von 11—12  $\mu$  reduziert ist. Die Markzellen sind rundlich oder querlänglich und enthalten nur Luft; ihnen gegenüber verschwinden die Faserzellen fast gänzlich. Werden die Haare nun gefärbt, so müssen sie, da nur die dünnen Wände der großen Markzellen den Farbstoff aufnehmen, selbstverständlich viel heller erscheinen als normale Haare mit starkem Fasercylinder und kleinem und kleinzelligem Mark. Diese abnorm breiten Haare, die in manchen ordinären Wollen so häufig auftreten, sind demnach die Ursache der ungleichartigen oder fehlerhaften Farbe des Gewebes. Das ist ein Fehler, der schon im ungefärbten Stücke erkannt werden kann. Mustert man mit einer mäßig starken Lupe das weiße Gewebe, so fallen die breiten, flachen, bandartigen Markhaare deutlich auf. Auch in dem roten Muster waren diese Markhaare vorhanden.

Massot.

**Desgleichen.** (Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. **26**, 750 [1906].)

Es handelte sich um die Frage, ob in einer Untersuchungsprobe rote oder gefärbte oder in der Wolle gefärbte melierte Garne vorlagen. Es lagen zwei kleine Kops mit grauer und brauner Wolle vor. Bei oberflächlicher Untersuchung beobachtete man violette und farblose Haare, die zur Annahme führen können, daß das Garn in der Wolle gefärbt sein müsse. Bei genauer Untersuchung gestalten sich die Verhältnisse jedoch anders. Zunächst zeigte sich, daß die dunkelvioletten Haare stellenweise viel lichter, sogar nahezu farblos sind, wenn man sie ihrer ganzen Länge nach im Mikroskop verfolgt. Weiter erweisen sich die anscheinend farblosen Haare ebenfalls stellenweise violettfärbt, so daß also farblose Partien mit gefärbten abwechseln. Endlich finden sich hellviolette Fasern, die ebenfalls stellenweise ganz farblos sind oder auf kurze Strecken dunkelviolettfärbt erscheinen. Daraus läßt sich schließen, daß es überhaupt kein vollständig farbloses Haar im Garn gibt, daß man also nicht gut von zwei in Farbe ganz verschiedenen Wollen, wie sie zur Melierung notwendig sind, sprechen kann.

— Genau dasselbe, was von dem grauen Muster gesagt ist, gilt auch von dem braunen. An diesem erscheinen die gefärbten Haare und Haarpartien im Mikroskop rot. Nun kommt aber noch etwas sehr Auffälliges hinzu. Beobachtet man ein ganz unverehrtes, also nicht aufgedrehtes, nicht gedehntes und sorgfältig abgewaschenes Garnfadenstück bei kleiner Vergrößerung, so zeigt sich die überraschende Tatsache, daß die farbigen, insbesondere die dunkelfarbigen Haarpartien stets an der Außen- oder Oberfläche liegen, — oft in einem geraden Striche, während die seitlichen Partien hellerfarbig oder farblos sind. Der Farbstoff ist nur dort vorhanden, wo er das Garn berühren konnte — es ist somit erklärt, warum die einzelnen Haare nur partienweise gefärbt sind, und es ist bewiesen, daß die Garne nicht in der Wolle gefärbt sein können.

*Massot.*

**Otto Johannsen.** Untersuchungen über den Einfluß des Verzuges auf die Gleichmäßigkeit von Spinnsten. (Z. f. Textil-Ind. **7**, 115 [1907].)

Im allgemeinen pflegt man die Vorzüge an den Feinspinnmaschinen für die Erzeugung mittlerer Nummern in den normalen Grenzen von 7—8 zu halten, wobei die Vorbereitung auf drei Spulbänken erfolgt, von welchen die beiden letzten für Dublierung eingerichtet sind, während auf der Feinspinnmaschine eine Doppelung nicht vorgesehen ist. Von dieser Norm, deren Zweckmäßigkeit die Erfahrung bestätigt, wird neuerdings verzinst in der Weise abgewichen, daß zwar die Flyerzahl mit den auf die Vorbereitung entfallenden Dublierungen unverändert bleibt, auf der Feinspinnmaschine jedoch dieselbe Vorgespinntnummer, die vorher einfach lief, nun doppelt zur Aufsteckung gelangt, so daß also auch der Verzug ein zweifach stärkerer sein muß. Würde z. B. mit siebenfachem Verzug 38er bei einfacher Aufsteckung gearbeitet, so verlangt dieselbe Feinnummer nun für doppelte Vorlage 14fachen Verzug. Daß diese außerordentliche Steigerung der Verzüge einen Einfluß ausübt, ebenso wie die Vermehrungen der Dublierungen, ist sicher. Die Spinner, welche das Verfahren ausübten, behaupten, daß die Garne besser, gleichmäßiger und

kräftiger ausfielen. Die Begründung dafür läge ohne Zweifel in der Dublierung auf der Feinspinnmaschine. Der Kenner der Verzugsvorgänge wird andererseits erhebliche Bedenken hegen und seine Meinung wahrscheinlich dahin äußern, daß die Vernehrung der Dublierungen ja wohl sicher günstig ist, teilweise aber aufgehoben werden dürfte durch die ungünstigen Einflüsse der enormen Schlußverzüge. Der Verf. gibt alsdann eine tabellarische Zusammenstellung von Versuchen über Drosselgarne, die in demselben Spinnsaal aus gleichen Vorgespinnten mit 7 und 14fachem Verzug auf Maschinem gleicher Bauart erzeugt wurden. Von jedem Kötzer wurden 20 Einzelreißproben ausgeführt, im ganzen also, da 17 Cops — 8 mit 14fachem, 9 mit 7fachem Vorzuge gesponnen — zur Untersuchung gelangten, sind  $17 \times 20 = 340$  Zerreißversuche ausgeführt worden. Nebstdem wurde für jeden Kötzer die Garnnummer, für jede Probe das Haupt- und Untermittel und die prozentuale Abweichung des Untermittels festgestellt.

*Massot.*

**L. Vignon und J. Mollard.** Die Chlorierung der Wolle. (Bll. Soc. Ind. Mulh. **76**, 254—262. 26./9. 1906. Lyon.)

Vgl. diese Z. **20**, 313, 370 (1907).

**R. Haller.** Die Bedeutung der Struktur der Baumwollfaser für die Bleicherei, Mercerisation und Färberei. (Z. f. Farb.-Ind. **6**, 128 [1907].)

An jeder Baumwollfaser lassen sich im Prinzip drei Teile, die cuticularisierte Schicht, der Zellkörper und das luftfüllte Lumen unterscheiden. Die durch Kupferoxydiammoniak deutlich sichtbar gemachte Trennung der drei Teile der Baumwollfaser ist besonders geeignet, wertvolle Aufschlüsse über die Wirkung der Bleiche, der Mercerisation, der Färberei, insbesondere über die Aufnahme der Farbstoffe in der Baumwollfaser zu geben. Bei der Betrachtung von Fasern, welche einer guten Halbleiche unterworfen waren, speziell beim Lösen einer Faser nach jeder einzelnen Operation im Kupferoxydiammoniak, beobachtet man, daß sowohl nach dem Kochen in Kalk, als auch nach dem Kochen in Natronlauge die Cuticula bei dem größten Teile der Fasern vollkommen erhalten ist. Einige derselben quellen in dem Reagens gleichmäßig auf, ohne tonnenförmige Anschwellungen zu zeigen, was darauf schließen läßt, daß durch die Bleichoperationen die äußere Schicht des Zellkörpers verändert wurde. Die Tatsache, daß die meisten Fasern die Cuticula beibehalten, läßt annehmen, daß das in dieser Schicht eingelagerte Cutin den Bleichoperationen Widerstand leistet. Färbt man verschiedene Baumwollfaserproben von der rohen Faser bis zur farbig gebleichten mit Safranin, so erscheint die rohe Faser anscheinend vollkommen homogen rot gefärbt und läßt sich auch durch Behandlung mit heißem Wasser und siedendem Alkohol nicht entfärbten. Je mehr die Bleiche fortgeschritten war, um so weniger intensiv erscheint diese Färbung, sie ist aber auch bei zweimal in Kalk und Lauge gekochter Ware unter dem Mikroskop deutlich wahrnehmbar. Löst man die Faser in Kupferoxydiammoniak, so läßt sich beobachten, daß die äußerste cutinisierte Schicht die gefärbte ist, während die Zellmembran vollkommen ungefärbt bleibt. Diese Erscheinungen erklären den Umstand, daß es nicht gelingt, von ungebeizter roter oder ge-

bleichter Baumwolle, die in basischen Farbstoffen gefärbt wurde, allen Farbstoff durch bloßes Waschen zu entfernen. — Mercerisierten Baumwollfasern fehlt die Cuticula. Gibt man mit Congorot gefärbte mercerisierte Fasern unter das Mikroskop, so beobachtet man zunächst eine vollkommen homogene Färbung derselben. Läßt man nun Kupferoxidammoniak zufließen, so sieht man bei starker Vergrößerungen die homogen gefärbte Zellwand gleichmäßig quellen, sich langsam lösen und nur das rotgefärbte Innenhäutchen zurücklassen. Vergleicht man damit die Lösungsvorgänge in gleicher Weise gefärbter nicht mercerisierter Fasern, so sieht man, wie sich die intensiv rotgefärbte Cuticularschicht teils fetzenweise ablöst, teils intensiv rotgefärbte Ringe und Spiralen zwischen und um die tonnenförmigen Anschwellungen der Zellmembran bildet. Sehr deutlich treten die Verhältnisse an Querschnitten durch die gefärbten Fasern zutage. Es scheint, daß die cutinisierte Schicht der Baumwollfaser die Rolle einer für Farbstoffe und Beizen in gelöstem Zustande schwer durchlässigen Schicht spielt, außerdem gewissermaßen als Filterschicht wirkt und dadurch das Anfärben der darunter liegenden Cellularmembran ungemein erschwert. Daß das eingelagerte Cutin jedenfalls die Baumwollfaser gegen äußere Flüssigkeiten schützen soll, geht aus seiner nahen Verwandtschaft mit dem Suberin, der Korksubstanz, hervor. Bei mercerisierter, cuticularfreier Faser fehlt diese Schutz- oder Filterschicht, die reine Cellulose kann sich daher ungehindert mit Farbstoff sättigen, und da die Mächtigkeit dieser Membran eine relativ bedeutende ist, so erklärt sich daraus teilweise die resultierende dunkle Nuance der mercerisierten Baumwolle. Andererseits kann dafür auch die größere Reaktionsfähigkeit des beim Mercerisieren gebildeten Cellulosehydrates in Anspruch genommen werden. Da die Entfernung des Cutins aus der Faser immerhin eine größere Zeit beansprucht, Garn und Gewebe lassen nach halbstündigem Verweilen in Natronlauge von 25° Bé. noch unmercerisierte Fasern nachweisen, so ist es klar, daß unsere gebräuchlichen Mercerisiermaschinen infolge der kurzen Dauer der Laufenpassage unvollkommene Resultate ergeben. Die äußeren Fasern werden mercerisiert, während die im Innern der Garne befindlichen unvollständig oder gar nicht vom Cutin befreit sind.

Massot.

**Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose.** (Nr. 189 836. Kl. 12o. Vom 24./2. 1906 ab. J. P. Bemberg, A.-G. in Barmen-Rittershausen.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Ameisensäure behandelt wird. —

Das Verhalten der Ameisensäure, schon bei Gegenwart von Schwefelsäure allein auf Cellulose einzuwirken, steht im Gegensatz zu dem der Essigsäure. Ameisensäure allein bewirkt nicht Bildung des Formiats, wohl aber bei höherer Temperatur ähnlich anderen Säuren die Bildung von Hydrocellulose. Das Produkt soll zur Herstellung von Filmen und Fäden, zum Überziehen von Fäden u. dgl. Verwendung finden.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 189 837. Kl. 12o. Vom 24./4. 1906 ab. Dieselbe. Zusatz zum Patent 189 836 vom 24./2. 1906; s. vorstehendes Ref.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 189 836 geschützten Verfahrens zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Cellulose statt Schwefelsäure gasförmige Salzsäure verwendet. —

Das Verfahren verläuft regelmäßiger als das des Hauptpatentes und ohne Bildung von Nebenprodukten. Insbesondere tritt nicht, wie bei Anwendung von Schwefelsäure, eine Zersetzung des Cellulosemoleküls und damit Verschlechterung der Ausbeute ein.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose oder mercerisierter Cellulose.**

(Nr. 184 145. Kl. 12o. Vom 2./10. 1904 ab. [B].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose oder mercerisierter Cellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose oder mercerisierte Cellulose in genäßtem Zustand anwendet.

Bei der Acetylierung von Cellulose mittels Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure geht die Reaktion bei geringen Mengen von Schwefelsäure sehr langsam vor sich; bei größeren Mengen wird die Cellulose weitgehend zersetzt, und es entstehen technisch wertlose Produkte. Nach vorliegendem Verfahren dagegen verläuft die Acetylierung leicht und glatt. Bei Ausführung des Verfahrens in der Kälte entstehen schwerer lösliche Acetylprodukte, die zähflüssigere Lösungen geben als die in der Wärme dargestellten leichter löslichen.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose, mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose.** (Nr. 184 201. Kl. 12o. Vom 2./10. 1904 ab. [B].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose, mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acetylierung der zweckmäßig in feuchter Form verwendeten Cellulose, mercerisierten Cellulose oder Hydrocellulose in Gegenwart von solchen indifferenten organischen Mitteln ausführt, in denen Acetylcellulose unlöslich ist. —

Bei den bisherigen Verfahren gingen die gebildeten Acetylprodukte in Lösung und mußten mit Wasser abgeschieden werden, wobei aber das nicht in Reaktion getretene Essigsäureanhydrid verloren ging. Bei vorliegendem Verfahren wird eine vollkommene Acetylierung erzielt, ohne daß die angewendete Cellulose bzw. die entstandene Acetylcellulose in Lösung geht, ein Vorgang, der mit Rücksicht auf die früheren Beobachtungen, nach denen ein Lösungsmittel für das Celluloseacetat notwendig sein sollte, sehr überraschend ist. Als indifferente Zusätze können Benzol und dessen Homologe, ferner Äther, Monochlorbenzol, Benzylchlorid, Essigester u. a. verwendet werden.

Karsten.

**Verfahren zur Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lösungen, insbesondere aus flüssigen Acetylierungsgemischen.** (Nr. 185 151. Kl. 12o. Vom 28./11. 1905 ab. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach [Oberpfalz].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung fester Acetylcellulose aus Lösungen, insbesondere aus flüssigen Acetylierungsgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Abscheidung der acetylierten Cellulose Tetrachlorkohlenstoff verwendet. —

Die Verwendbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffes ist überraschend, da ähnliche Substanzen, wie Chloroform, Tetrachloräthan und Dichlorhydrin nicht zur Ausfällung geeignet sind, weil sie Lösungsmittel für Acetylcellulose sind. Der Tetrachlorkohlenstoff hat den Vorzug, daß er unentflammbar ist und leicht von dem Essigsäureanhydrid und der Essigsäure vermöge der sehr verschiedenen Siedepunkte getrennt werden kann.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung einer Acetylverbindung der Cellulose.** (Nr. 185 837.. Kl. 12o. Vom 29./10. 1902 ab. [By]. Zusatz zum Patente 159 524 vom 2./8. 1901; siehe diese Z. 18, 1636 [1905].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch das Patent 159 524 geschützten Verfahrens der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung eines alkohollöslichen Produktes die Reaktion unterbricht, ehe das Produkt alkoholunlöslich wird. —

Das Verfahren beruht darauf, daß die Reaktion, die die Grundlage des Verfahrens des Hauptpatentes bildet, in zwei Phasen verläuft, bei deren erster sie nach vorliegendem Verfahren unterbrochen wird. Die Lösungen des Produktes können vielfach, z. B. zur Herstellung von Alkoholverbindungen, von Lacken u. dgl. benutzt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zum Ölen gefärbter Baumwolle.** (Nr. 188 595. Kl. 8m. Vom 2./4. 1905 ab. Ernst Jünginger in Wiesbaden.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Ölen gefärbter Baumwolle oder anderer Pflanzenfasern durch eine Emulsion eines Gemisches von Pflanzen- und tierischen Fetten und Mineralölen in wässrigem Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß man den ammoniakalischen Emulsionen entweder lösliche Verbindungen der Erdalkalimetalle (z. B. deren Salze) oder deren Hydroxyde zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Öl gleichzeitig mit dem Färben im alkalischen Bade vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Erdalkalimetalle dem Färbebade erst nach dem Zusatz der ammoniakalischen Emulsion beigefügt werden. —

Bei der Verwendung von Mineralölemulsionen schied sich das Öl leicht wieder ab und hängte sich an die behandelte Baumwolle an. Ammoniakalische Emulsionen von Mineralöl im Gemisch mit Pflanzen- oder tierischem Fett geben kein Öl an die Faser ab. Nach vorliegendem Verfahren dagegen wird durch die Zusätze auch aus der ammoniakalischen Emulsion beliebig viel Öl an die Faser abgegeben. Man erhält eine blumige, tiefschwarze Nuance, und die Baumwollfaser wird sehr weich, geschmeidig und

spinnfähig. Von dem Verfahren nach Patent 124 507 (Nachbehandlung gewisser Schwefelfarbstoffe mit Metallsalzen<sup>1)</sup>) unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß nicht Lacke, sondern Metallsäifen gebildet werden, die wahrscheinlich mit den Mineralölen gleichzeitig auf die Faser aufziehen, wodurch das Öl sehr fest und zum Teil auch waschfest haftet.

*Karsten.*

**Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide.** (Nr. 189 227. Kl. 8m. Vom 23./12. 1905 ab. Società Anonima Cooperativa a Capitale Illimitato per la Stagionatura e l'Assaggio delle Seie ed Affini in Mailand. Zusatz zum Patente 163 622 vom 15./11. 1904; s. diese Z. 19, 162 [1906].)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 163 622 zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Sulfocysäure oder Sulfocyanaten hier Thioharnstoff zur Verwendung gelangt. —

Das Verfahren verhindert, ebenso wie das des Hauptpatentes, die Veränderungen, welche die mit Zinnsalzen beschwerte Seide durch Licht, Wärme und Atmosphärieren erleidet, was auf der leichten Oxydierbarkeit des Thioharnstoffs in Gegenwart von Metallsalzen beruht. Im Gegensatz zu der Behandlung mit Sulfocyanaten wird das Gewebe nicht gegen Eisenflecke empfindlich.

*Karsten.*

**Desgleichen.** (Nr. 190 448. Kl. 8m. Vom 23./12. 1905 ab.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide, dadurch gekennzeichnet, daß die Seide mit Hydrochinon und dessen Derivaten, insbesondere mit Hydrochinonsulfosäure behandelt wird. —

Die Behandlung geschieht durch Eintauchen in Bäder, die  $\frac{1}{4}$ —5% der betreffenden Substanzen enthalten. Es kann etwas Säure zugesetzt werden, um die Seide griffig zu erhalten. Der Zusatz kann auch bei der Appretur erfolgen.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus zerkleinertem Holz und anderem Rohfasermaterial mit Hilfe eines elektrischen Stromes.** (Nr. 188 077. Kl. 55b. Vom 13./11. 1904 ab. Isidor Kitse in Philadelphia.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus zerkleinertem Holz und anderem Rohfasermaterial mit Hilfe eines elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz usw. gleichzeitig der Einwirkung von Hitze und Druck in einem ein Salz der alkalischen Gruppe enthaltenden Bade ausgesetzt, und durch letzteres ein elektrischer Strom zur Erzeugung eines zum Auflösen der harzigen und intercellulosen Substanzen der rohen Fasern geeigneten Ätzgrades geleitet wird, wobei das Holz usw. sich während dieser Zeit in der negativen Abteilung des elektrolytischen Apparates befindet. —

Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Stärke der Ätzlauge durch entsprechende Regelung des elektrischen Stromes konstant gehalten bzw. nach Bedarf abgeändert werden kann. Man braucht zu Anfang nicht, wie bei den bisherigen Verfahren, sehr starke Lauge zu verwenden, wodurch die Fa-

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 14, 1166 (1901).

sern selbst angegriffen werden könnten. Außerdem wird bei dem vorliegenden Verfahren ein Teil der harzigen Substanzen, die sonst die Flüssigkeit verunreinigten und weniger brauchbar machen, niedergeschlagen. Das beim Verfahren entwickelte Chlor kann in der Fabrikation zu Bleichzwecken nutzbar gemacht werden. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift beschrieben. *Karsten.*

#### Verfahren und Kocher zur Herstellung von Zellstoff.

(Nr. 189735. Kl. 55b. Vom 20./6. 1906. ab  
Alvar Münzing in Stockholm.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff durch Kochen von Holz bei ständiger Zirkulation der Kochlauge durch den Kocher und ev. Auffrischung der Kochlauge, dadurch gekennzeichnet, daß die freigemachten Fasern in dem Maße, in dem sie freigemacht werden, mit dem Strome der Kochlauge aus dem Kochgefäß geführt und aufgefangen werden.

2. Kocher zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Rohrleitung für die zirkulierende Lauge ein Apparat (z. B. eine Filterpresse) zum Auffangen der Fasern eingeschaltet ist. —

Durch das Verfahren wird eine Zerstörung der bercits freigemachten Fasern vermieden. *Karsten.*

#### Zellstoffkocher. (Nr. 188 934. Kl. 55b. Vom 27./3.

1906 ab. Einar Morterud in Kristiania.)

*Patentanspruch:* Zellstoffkocher, bei dem die Erhitzung der Kochlauge außerhalb des Kochers bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung der erhitzten Lauge (Säure) durch ein Rohr bewirkt wird, das ziemlich zentral im Kocher ausmündet. —

Die Vorrichtung ermöglicht die praktische Durchführung der Erhitzung der Kochlauge außerhalb des Kochers. Durch passende Wahl der Röhrenabmessungen kann die Temperatur im Kocher so geregelt werden, daß sie in dem oberen und unteren Teil nur um ungefähr 1° verschieden ist. *Karsten.*

#### Verfahren zum Bleichen von Strohstoff für die Papierfabrikation. (Nr. 187 062. Kl. 55b.

Vom 3./6. 1906 ab. Dr. Ludwig Karl Böhm in Neu-York.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Bleichen von Strohstoff für die Papierfabrikation, dadurch gekennzeichnet, daß der frisch gemahlene Halbstoff im Holländer mit verd. Oxalsäure oder Weinsäure durchtränkt und dann mit einer frisch bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Magnesium gobleicht wird. —

Beim Bleichen von Rohstoffen mit Bleichkalk hinterbleibt im Stroh ein Niederschlag von Calciumoxyd, welcher später ein Nachdunkeln des Papiers verursacht. Bei vorliegendem Verfahren bildet sich in geringer Menge Magnesiumoxalat, welches weniger schädlich als die später den Stoffe absichtlich zugesetzten Füllstoffe ist. *Wiegand.*

#### Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose aus Holz. (Nr. 184 991. Kl. 55b. Vom 31./5. 1906.

ab. Rudolf Eichmann in Arnau i. B.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose aus Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Holz schwefligsäures Gas ( $\text{SO}_2$ ) einwirken läßt, worauf das derart mit schwefriger Säure imprägnierte Holz in bekannter Weise mit Sulfitlauge weiter aufgeschlossen wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Erhitzen der in den Kocher eintretenden Sulfitlauge schweflige Säure ( $\text{SO}_2$ ) frei gemacht wird, welche das Holz noch vor dessen Berührung mit der Lauge durchdringt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß getrocknetes und gekühltes schwefligsäures Gas ( $\text{SO}_2$ ) verwendet wird. —

Der Zweck des Verfahrens ist, das im Holz enthaltene Wasser stärker und schneller mit schwefriger Säure zu tränken und das Holz intensiver mit schwefliger Säure zu durchdringen, ehe es von der Lauge berührt wird. Hierdurch erzielt man eine Aufschließung des Holzes bei kürzerer Kochdauer und unter Schonung der Cellulosefasern, so daß ein besseres Endprodukt in größerer Ausbeute erhalten wird. Es ist ferner möglich, schwächere Laugen zu verwenden, wodurch nicht nur die Anlagekosten verringert, sondern auch Verluste an schwefliger Säure vermieden werden und ein geruchloses Arbeiten ermöglicht wird. Endlich gestattet das Verfahren die Benutzung saftreichen, frischen Holzes zur Aufschließung. *Karsten.*

#### Vorrichtung zum Kochen leicht schäumender Massen.

(Nr. 188 330. Kl. 23e. Vom 19./5. 1905 ab.

Otto Schmid in Heidenau, Bez. Dresden.)

*Patentanspruch:* Vorrichtung, um leicht schäumende Massen, insbesondere Harz zur Harzleimbereitung in offenem Gefäß unter Kühlung der aufsteigenden Massen zu kochen, dadurch gekennzeichnet, daß über dem Kochgefäß eine Kühlslange angeordnet ist, die beliebig in das Gefäß herabgelassen und aus demselben entfernt werden kann, und deren Windungen sich nicht berühren und wenigstens zum Teil übereinander liegen. —

Die Vorrichtung ergibt eine große Kühlfläche, wodurch das Überschäumen auch beim kräftigen Kochen verhindert wird, ohne daß der Zugang zu dem Kochkessel, das Aufrühren des Kochguts und das freie Entweichen der Gase verhindert wird. *Karsten.*

#### Verfahren zur Herstellung weißer Druckpapiere aus braunem Holzschliff. (Nr. 189 882. Kl. 55b.

Vom 1./10. 1905 ab. Ernst Kolb in Schlackenwert b. Karlsbad.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung weißer Druckpapiere aus braunem Holzschliff, dadurch gekennzeichnet, daß brauner Holzschliff aus gedämpftem Holze in der für Faserstoffe, Zellstoffe u. dgl. gebräuchlichen Weise elektrolytisch oder mit auf elektrolytischem Wege aus einer Salzlösung hergestellter Bleichflüssigkeit gebleicht und hierauf auf der Papiermaschine verarbeitet wird. —

Durch die Vorbehandlung wird der braune Holzstoff in seiner Struktur, Festigkeit und Verarbeitungsfähigkeit verändert, so daß man ein festeres und ganz anders aussehendes Papier als aus gewöhnlichem braunen oder weißen Holzstoff erhalten kann, welch letzterer außerdem ohne Zusatz von Cellulose oder anderen Faserstoffen überhaupt nicht zur Erzeugung genügend festen Papiers geeignet ist. Vor allem wird ein vollständig undurchsichtiges und auch in dünnen Sorten genügend festes Papier erhalten. *Karsten.*

#### Verfahren zur Herstellung von Platten durch Aufstäuben von Zementpulver oder dgl. auf feuchten Faserstoff jeder Art nach dessen Verarbeiten.

tung im Holländer und unter Anwendung der Pappemaschine. (Nr. 181 223. Kl. 80b. Vom 14./11. 1905 ab. Victor Schmidt in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Platten durch Aufstäuben von Zementpulver oder dgl. auf feuchten Faserstoff jeder Art nach dessen Verarbeitung im Holländer und unter Anwendung der Pappemaschine, dadurch gekennzeichnet, daß das staubförmige Bindemittel dem feuchten Faserstoff unmittelbar auf dem Siebzyylinder oder dem Langsieb, also vor der Gausche, aufgestäubt wird.

Das Verfahren vermeidet das Hindurchführen des Zementes durch die ganze Maschine, wie dies bisher der Fall war, andererseits aber auch den Übelstand, daß eine Schichtenbildung von Asbest und Zement auf dem Transportfilz eintritt, was reichlich geschieht, wenn der Zement erst auf dem Transportfilz auf die Asbestmasse gestreut wird.

Wiegand.

**Verfahren zur Herstellung von Stoffmusternungen die bei durchscheinendem Licht sichtbar sind.** (Nr. 185 193. Kl. 8n. Vom 17./1. 1906 ab.

Firma Joh. Giehler in Chemnitz i. S.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Stoffmusternungen, die bei durchscheinendem Licht sichtbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe mit Substanzen bedruckt werden, welche, wie z. B. essigsäure Chromoxydverdickung, eine Verminderung des Fadenvolumens herbeiführen.

Karsten.

**Vorrichtung zur Angabe der Konsistenz einer geschlämmt Stoffe enthaltenden Flüssigkeit oder der Konzentration von Lösungen.** (Nr. 185 588. Kl. 42l. Vom 5./11. 1905 ab. Alvar Muntzing in Stockholm. Priorität vom 5./11. 1904 auf Grund der Anmeldung in Schweden.)

**Patentanspruch:** Vorrichtung zur Angabe der Konsistenz einer geschlämmt Stoffe enthaltenden Flüssigkeit oder der Konzentration von Lösungen, bei der eine Schraube in der Flüssigkeit in Umdrehung versetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Schraube gegen die Wirkung ihres eigenen Gewichtes, einer Feder oder dgl. in der Längsrichtung der sic tragenden Welle mit dieser verschiebbar ist, und daß die Verschiebung der sich drehenden Schraube an einer Anzeigevorrichtung sichtbar gemacht wird. —

Die Vorrichtung ermöglicht, Veränderungen des Fasergehaltes der Masse von außen her wahrzunehmen und zu überwachen, so daß man die für die Herstellung eines gleichmäßigen Papiers erforderlichen Maßregeln sofort ergreifen kann. Sch.

**Verfahren zur Verarbeitung von Celluloidabfällen und anderen Nitrocellulose enthaltenden Stoffen.** (Nr. 185 190 vom 16./5. 1905 ab. Giovanni Gérard, Ernesto Garbin und Carlo Gérard, Genua.)

Das Verfahren besteht darin, daß die vorteilhaft vorher mit warmem Wasser gereinigten Abfälle mit Natron- oder Kalilauge behandelt werden, wobei Campher, Naphthalin, Cellulose usw. frei werden, während die Salpetersäure und die Fettsäuren an Alkali gebunden bleiben. In die alkalische Flüssigkeit wird nach vollendeter Zersetzung Wasserdampf eingeleitet, der nach Austritt aus dieser Flüssigkeit

zwecks Zurückhaltung der etwa mitgeführten Aldehyde und Ketone zuerst eine Natriumbisulfitlösung und zur Abscheidung des Camphers bzw. der anderen mit Wasserdampf flüchtigen Campherersatzmittel eine Wassersäule passiert, auf deren Oberfläche sich die genannten Körper in krystallinischer Form abscheiden. Nunmehr wird die alkalische Flüssigkeit neutralisiert und so die an Alkali gebundenen Fettsäuren freigegeben.

Cl.

**Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcellulolösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form.** (Nr. 187 313. Zus. z. Pat. 183 557 vom 9./6. 1904 ab. Société Générale de la Soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme, Brüssel.)

Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 183 557 zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcellulolösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupferoxydammoniakcellulolösung Ammoniak durch Einblasen von Luft entzogen wird.

Cl.

**Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak.** (Nr. 186 387. Vom 14./9. 1904 ab. [M].) Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupferoxydammoniakcellulolösungen aus feinen capillaren Öffnungen in konz. Ätzkalilauge austreten läßt, den entstehenden Faden aufwickelt, nacheinander mit Säuren und Wasser wäscht und schließlich trocknet.

Cl.

**Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden.** (Nr. 188 910. Vom 15./11. 1905 ab. Gocher Ölmühle, Gebr. van den Bosch, Goch.)

Die künstlichen Fäden sollen unmittelbar nach ihrer Formung auf längsgewellte Spulen mittels Kreuzwicklung aufgespult werden, worauf der so gewickelte Faden den üblichen weiteren Behandlungen, wie Behandlung in Bädern, Trocknen u. dgl. unterworfen wird.

Cl.

**Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniaklösungen.** (Nr. 187 263. Vom 13./12. 1905 ab. Emilie Crumière, Paris.)

Bei Behandlung von Cellulose mit Kupferoxydammoniak geht nur eine verhältnismäßig kleine Menge Cellulose in Lösung. Es wurde daher schon versucht, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Cellulose deren Löslichkeit zu erhöhen. Nach der vorliegenden Erfindung soll nun Ozon oder ozonisierte Luft als Oxydationsmittel verwendet werden, und zwar in Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten wie Soda- oder Pottaschelösung, und zwar in der Weise, daß man die Cellulose in einem Bad von Soda- oder Pottaschelösung der Wirkung eines durch die Lösung hindurchgehenden Stromes von Ozon oder ozonisierter Luft aussetzt.

Cl.

**Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak.** (Nr. 186 766. Vom 25./11. 1904 ab. Vereinigte Glanzstofffabriken, Elberfeld.)

Die Cellulolösungen sollen aus entsprechend weiten, runden oder schlitzförmigen Öffnungen in Basen,

wie Natron- oder Kalilauge eingebracht und die dabei erhaltenen wasserfesten kupferhaltigen Ge- bilde nach Entfernung der Natronlauge durch Spannen vor Formveränderung geschützt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung gereinigter Viscoselösun-**

gen. (Nr. 187 369. Kl. 29b. Vom 13./8. 1904

ab. Société Française de la Viscose, Paris.)

Das Verfahren besteht darin, daß man durch Erwärmen von roher Viscoselösung gewonnene wasser-

unlösliche Viscose mit wässrigen Salzlösungen behandelt und nach dem Auswaschen in Alkalilauge auflöst. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viscose.** (Nr. 187 947. Vom 2.5/1905 ab. Dr. Max Müller in Alt-dam.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung aus entsprechend geformten Öffnungen in Schwefelsäure austreten läßt, in welcher ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat aufgelöst ist. *Cl.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

**Der Rauchschadenprozeß in Utah.** Der durch die großen Kupfer- und Bleischmelzereien in dem Salt Lake-Tale verursachte Rauchschaden hatte die umwohnenden Farmer veranlaßt, gegen die betreffenden Hüttengesellschaften klagbar zu werden. Durch das von dem Bundesappellationsgericht in St. Paul bestätigte Urteil ist letzterer dauernd verboten worden, Erze von mehr als 10% Schwefel zu verschmelzen oder arsenhaltige Dämpfe aus den Hütten auszusenden. Die davon betroffenen Gesellschaften sind die Utah Consolidated Mining Co., die Bingham Consolidated Mining and Smelting Co. und die United States Smelting, Refining and Mining Co. Als unmittelbare Folge dieses Urteils, das natürlich für die ganze Hüttenindustrie jenes Bezirkes von größter Bedeutung ist, hat die U. S. S. R. & M. Co. bereits bekannt gegeben, daß sie den Betrieb in ihren 6 Kupfer- und 6 Bleiofen zu Bingham Junction sobald als möglich, wahrscheinlich innerhalb 3 Monaten, einstellen wird. Die Öfen haben eine gesamte Durchsetzungsfähigkeit von 2500 t Erz und beschäftigen 1200 Leute. Ebenso will sie die Erzförderung in den Bingham-Minen einstellen. Die Kupferhütte der Bingham Consolidated Co., gleichfalls zu Bingham Junction, soll Ende Dezember geschlossen werden. Die Utah Consolidated, deren Kupferhütte sich zu Murray befindet, steht gegenwärtig mit den Farmers in Unterhandlungen, um die Hütte noch so lange betreiben zu dürfen, bis sie eine neue in dem Tooele County von Utah errichtet hat, wofür ungefähr 1 Jahr erforderlich sein wird. Die Bleihütte der Am. Smelting & Refining Co. zu Murray wird durch das gerichtliche Verbot nicht berührt, da diese Gesellschaft vorher mit den Farmers eine Vereinbarung getroffen hat, der zufolge sie ihnen reichlichen Schadenersatz bezahlt und mit großen Kosten mechanische Vorrichtungen (bag. house) getroffen hat, um Rauchschaden vorzubeugen. Die erst im Jahre 1906 zu Garfield an dem südlichen Ufer des großen Salzsees errichtete Kupferschmelzerei der letztgenannten Gesellschaft war in den Prozeß überhaupt nicht verwickelt, da sie zu weit von landwirtschaftlichen Betrieben entfernt gelegen ist, um Schaden anrichten zu können. *D.*

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Vereinigte Staaten von Amerika.** Die Manganindustrie hat, wie das U. S. Geological Survey berichtet, im Jahre 1906 eine Wiederbelebung erfahren. Die bedeutende Nachfrage nach dem Metall für chemische und metallurgische Zwecke in Verbindung mit der Erschließung von unerwartet großen Ablagerungen in den Staaten Utah und Virginia hat zu einer Produktion von 6920 long tons Manganerzen im Werte von 88 132 Doll. geführt, während sie im vorhergehenden Jahre nur 4118 l. t. im Werte von 36 214 Doll. betragen hatte.

Die Manganindustrie der Union, heißt es in dem Berichte weiter, hat nie auf einer gesunden Basis geruht. Auch während der Periode der größten Produktion (1884—1901) wurden nicht mehr als zwei oder drei Manganminen in geschäftsmäßiger Weise betrieben. Der größte Teil der Produktion stammte aus kleinen Betrieben, die in unregelmäßiger und irrationaler Weise von Einzelpersonen ausgeführt wurden, die wenig technische Erfahrung und noch weniger Kapital besaßen. Da die Manganablagerungen in der Regel von sehr unregelmäßiger Gestaltung sind, und das Erz großen und plötzlichen Veränderungen unterworfen ist, so ist ihr Abbau in kleinem Maßstabe natürlich sehr schwierig, denn um beständig ein reiches Produkt liefern zu können, dazu bedarf es einer Konzentrationsanlage, die sich nicht mit Vorteil mit einer oder zwei kleinen Gruben betreiben läßt.

Der Washingtoner Bericht versteht unter Manganerz nur Erz mit einem Mindestgehalt von 40% metallischem Mangan. Erz mit geringerem Mangangehalt wird für sich als manganhaltiges Eisenerz klassiert.

Von der letztjährigen Produktion entfielen auf Virginia 6028 l. t., und Utah 800 l. t., Arkansas 62 l. t., Tennessee 30 l. t. und California 1 l. t. Der durchschnittliche Wert hat sich auf 12,73 Doll. für 1 l. t. gestellt. *D.*

**Blei- und Zinkproduktion.** Nach dem Berichte des Bergamtes in Washington hat die Produktion von Blei aus im Lande selbst geförderten Erzen i. J. 1906 im ganzen 347 695 t (von 2000 Pfd.) betragen, wozu noch 2053 t Zinkrückstände und 405 t nicht bestimmten Ursprungen kommen, so daß die Gesamtproduktion 350 153 t ausmacht.