

Diese Krusten oder Körner scheinen unter Umständen Toluol einzuschließen, das, da es von Petroläther nicht verdrängt werden kann, beim Trocknen bei 80—90° in den Krusten erhalten bleibt und als Wasser gewogen wird. Ein weiterer Fehler kann darin liegen, daß, falls man von dem äußerst hygroskopischen Material bei trockener Witterung eine Wasserbestimmung im Trockenschrank gemacht hat und einige Stunden später, nach eingetretenem Wetterumschlag (heftigem Regen), das Einfüllen in den Destillationsapparat vornimmt, bei dieser Prozedur Wasser angezogen wird. Welche Ursache nun auch die schwankenden Werte haben mögen, jedenfalls muß die Toluolmethode zur Hydratwasserbestimmung als unbrauchbar bezeichnet werden. Es wird aber auch zweifelhaft, ob man in den Hydratcellulosen überhaupt über 100° abspaltbares Wasser annehmen darf; Zweifel, wie sie z. B. auch von Grandmougin⁴⁾ zum Ausdruck gebracht worden sind. Freilich haben Cross und Bevan, wie bereits früher erwähnt wurde, bei hydratisierter, amorpher Cellulose beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 120° erhöhte Wasserabgabe festgestellt, auch Nr. 5 der obigen Tabelle spricht dafür.

Versagt aber auch die Methode der Wasserabspaltung, so läßt sich doch, wie ich gefunden habe, auf rein chemischem Wege etwaige Hydratisierung der Cellulose quantitativ bestimmen. Teilweise Hydrolyse der Cellulose gibt sich, wie seit langem bekannt, durch raschere Verzuckerung zu erkennen. So läßt sich Hydrocellulose rascher verzuckern als Cellulose selbst. Die von Cross und Bevan⁵⁾ aus Viscose regenerierte Cellulose erwies sich als leicht hydrolysierbar. Ich selbst habe angegeben⁶⁾, daß man aus mercerisierter Cellulose und aus Pergament Hydrocellulosen von weit höherer Kupferzahl (ca. 8,8) erhält, als sie Hydrocellulose aus gewöhnlicher Baumwollse hergestellt (5,6) aufweist. Durch gleichlange Hydrolyse einer normalen und einer Hydratcellulose sollte letztere größere Mengen Zucker ergeben. Ähnliche Hydrolysen

sind vor einiger Zeit von Hofmann⁷⁾ am Sulfitzellstoff durchgeführt worden, auf typische Hydratcellulose hat man die Methode anscheinend noch nicht angewendet. Hofmann hat 6 Stunden hydrolysiert, mit Fehling gekocht, das Kupfer im Allihnschen Röhrchen bestimmt. Durch folgende Modifikation läßt sich wesentlich schneller zum Ziel kommen: Etwa 3 g der zu untersuchenden mercerisierten Cellulose werden mit 250 ccm 5%iger Schwefelsäure im Rührkolben eine Viertelstunde im Sieden erhalten; durch Zufließenlassen der erforderlichen Menge Ätznatron in 25 ccm Wasser wird der Kolbeninhalt neutralisiert, es werden 100 ccm Fehlingsche Lösung zugegeben und eine Viertelstunde gekocht. Das Kupfer wird, wie früher angegeben, elektrolytisch bestimmt.

In gleicher Weise wurde eine nicht mercerisierte Cellulose hydrolysiert. Die Kupferzahl der nicht mercerisierten Cellulose betrug 3,3, die der mercerisierten 6,9. Die Methode scheint aber auch zur Bestimmung feinerer Hydratationsgrade geeignet zu sein, wie die Untersuchung von 5 in verschiedenem Grade mercerisierten Verbandwatten beweist.

Nr.	Material	Kupferzahl	
		vor	nach der Hydrolyse
1.	Verbandwatte	1,1	3,3
2.	do. mit 8%iges NaOH mercerisiert	1,0	3,2
3.	„ „ 16 „ „ „	1,3	5,0
4.	„ „ 24 „ „ „	1,2	6,0
5.	„ „ 40 „ „ „	1,9	6,5

Es scheint also diese neue Schnellmethode der Hydrolyse die Erkennung verschiedener Hydratzustände zu gestatten. Weitere Untersuchungen, werden lehren, ob das beschriebene Verfahren vor der Viegwieschen⁸⁾ Bestimmung des Mercerisationsgrades oder vor den jüngst veröffentlichten Färbeverfahren von Hübner⁹⁾ und von Knecht¹⁰⁾ den Vorzug verdient.

Referate.

1. 3. Pharmazeutische Chemie.

C. Kippenberger. Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden 1806 bis 1906. (Sonderabdr. aus Pharm. Ztg. 1908, Nr. 19.)

Verf. pflichtet den Lindeschen Ausführungen im Ar. d. Pharmacie 1908, 78, auf deren Einzelheiten er genau eingeht, nicht bei. Unter erneuter Gegenüberstellung eigener Originalangaben mit den in Betracht kommenden Lindeschen gelangt Verf. zu dem Schluß, daß die Lindesche Arbeit: „Die maßanalytische Bestimmung der

Alkaloide“, aus dem Jahre 1899¹⁾ nichts Neues gebracht hat und lediglich eine unsachliche Abschrift aus seinen Originalarbeiten vorstellt. Auch auf den Wert seiner Alkaloidbestimmungsmethode durch Fällung mit Quecksilberchlorid geht Verf. näher ein, mißt dieser Methode nach wie vor nur theoretisches Interesse bei, tritt aber der Ansicht streng entgegen, daß sie deshalb mangelhaft und unbrauchbar sei. Fr.

⁷⁾ Dissertation Göttingen 1907.

⁸⁾ Viegwies, Berl. Berichte **40**, 3876—3883 (1907).

⁹⁾ Hübner, J. Soc. Chem. Ind. **27**, 105—112 (1908).

¹⁰⁾ Knecht, J. Soc. Dy. Col. **24**, 68—71 (1908).

¹⁾ Ar. d. Pharmacie 1899, 177, 178, 184 u. 185.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1908, 241.

⁵⁾ Cross und Bevan, Cellulose, London 1900.

⁶⁾ Diese Z. **20**, 2172 (1907).

Desgl. (Sonderabdr. d. Pharm. Ztg. 1908, Nr. 36.) Verf. geht auf die Lindesche Entgegnung, Apoth.-Ztg. 1908, 266, und einen diese Angelegenheit ebenfalls behandelnden Artikel von Schmidt und Beckurts, Ar. d. Pharmacie 1908, 239, näher ein, beharrt auf seinem in der Pharm. Ztg. 1908, 16 u. 190 ausgesprochenen Standpunkte, bespricht die theoretische Seite und die Analysenwerte seiner früheren Arbeit und äußert sich zu den von ihm empfohlenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung unter gleichzeitigem Hinweis auf andere Autoren. Während schließlich Schmidt und Beckurts die Lindesche Arbeit im Ar. d. Pharmacie aus dem Jahre 1899 „ein Referat des Archivs“ nennen, ist Verf. hierin anderer Ansicht.

Fr.

H. Matthes und H. Sander. Über Lorbeerfett, insbesondere über die unverseifbaren Bestandteile desselben. (Ar. d. Pharmacie 246, 165—177. 8./4. [19./1.] 1908. Berlin.)

Als Ausgangsmaterial diente ein vom ätherischen Öle befreites fettes Lorbeeröl der Firma Merck. Es zeigte folgende Konstanten: Säuregrad 9,4; Verseifungszahl 200,9; Reichert-Meißsche Zahl 3,2; Polenskische Zahl 2,8; Hehnersche Zahl nach Abzug des Unverseifbaren 85,8; Jodzahl nach v. Hübl 82,2—82,43; Refraktion n_D^{40} 1,4643; wahre Acetylzahl 5,108, scheinbare 15,33. Aus 8 kg Lorbeerfett wurden 80 g unverseifbare Bestandteile gewonnen. Das Unverseifbare bestand aus: Melissylalkohol, $C_{30}H_{62}O$; Lauran, $C_{20}H_{42}$, Kp. 69°; reinem Phytosterin der Formel $C_{27}H_{44}O$ und einer aromatisch riechenden gelbbraun gefärbten, dicken, öligen Flüssigkeit, die entweder eine stark ungesättigte sauerstoffhaltige Verbindung oder ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen vorstellt. Die v. Hüblsche Jodzahl des gereinigten Öles betrug 191,95.

Fr.

Werner von Bolton. Das Burseracin und seine Wirkungen. (Z. f. Elektrochem. 14, 211—216. 17./4. 1908. [26./3.]. Charlottenburg-Nonnendamm.)

Myrrhenharz ist im Altertum als Heil- und Einbalsamierungsmittel bekannt. Nach Verf. ist die heilkräftige Substanz das Burseracin, das zu 1,5 bis 2% im Myrrhenharz enthalten ist und seinem Namen nach der Pflanzenfamilie der Burseraceen, der Balsamea Myrrha, s. Balsamodendron Myrrha, angehört, erhalten hat. Nach Harries ist Burseracin kein Glykosid, er gibt die Formel zu $C_{20}H_{28}O_8$ = 396 an. Verf. nennt vom Burseracin folgende Eigenschaften: Es ist von brauner, im pulverförmigen Zustande von hellgräulichbrauner Farbe und stark bitterem, an gebrannten Zucker erinnernden Geschmack. Es schmilzt bei 78,15°, verharzt beim Eindampfen einer wässrigen Lösung, scheidet Mangan und Antimon aus ihren Säuresalzen quantitativ aus und wird durch Wasserstoffsperoxyd in Oxyburseracin, einen weißen hygroscopischen Stoff von saurem Geruch und Geschmack, F. 100,4°, verwandelt. Vom Burseracin lösen sich 4,5 Teile in 100 Teilen Wasser von 18° und 15 Teile in der gleichen Wassermenge von 100°. Burseracin und besonders Oxyburseracin sind radioaktiv. Die β -Strahlung ist sehr kräftig, schwächer die γ -Strahlung. Oxyburseracin verliert nach etwa 9 Monaten

sein Strahlungsvermögen und geht innerhalb dieser Zeit in einen anderen Körper über. Verf. bezeichnet das Burseracin als ungiftig und hautbildend. Oxyburseracin beseitigt in kurzer Zeit die Kopfschuppen. Bei der Hautbildung scheint die Radioaktivität des Burseracins eine maßgebende Rolle zu spielen.

Fr.

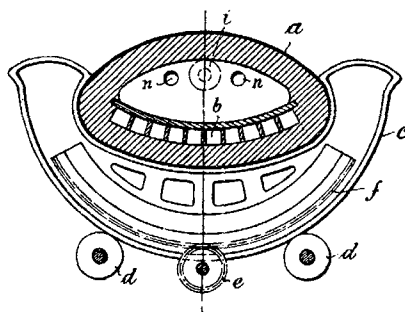
II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Bewegbarer Muffelofen zum Rösten oder Reduzieren von Erzen, sowie zu ähnlichen Zwecken mit in der Ausfütterung angebrachten Heizkanälen. (Nr. 195 670. Kl. 40a. Vom 23./1. 1906 ab. Friedrich C. W. Timm in Hamburg.)

Patentansprüche: 1. Bewegbarer Muffelofen zum Rösten oder Reduzieren von Erzen, sowie zu ähnlichen Zwecken mit in der Ausfütterung angebrachten Heizkanälen, dadurch gekennzeichnet, daß die Trommel um ihre Längsachse schwingbar gelagert ist und innen einen ellipsenähnlichen oder abgeflachten Querschnitt hat.

2. Bewegbarer Muffelofen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizgase und die beim Rösten oder Reduzieren benutzten oder entwickelten Gase in der Schwingungsachse getrennt voneinander zu- bzw. abgeleitet werden.

Der Ofen hat nachstehende Vorteile: 1. Es werden alle mechanischen Rührvorrichtungen, Krählen, Krätzen usw. vermieden. 2. Im Boden- und Deckengewölbe tritt wegen der fehlenden vollständigen Umdrehung kein Wechsel der Zug- und Druckkräfte ein. 3. Die trennende feuerfeste Schicht zwischen Heizkanälen und Ofeninnern kann deshalb sehr schwach und mit guter Wärmeleitung ausgeführt werden. 4. Die Abdichtung der



verschiedenen Ein- und Auslaßstellen der Gase bereitet wegen ihrer achsialen Lage keine Schwierigkeiten. Der Ofen läßt sich auch zum Destillieren von Steinkohle, zum Azotieren von Calciumcarbid usw. benutzen.

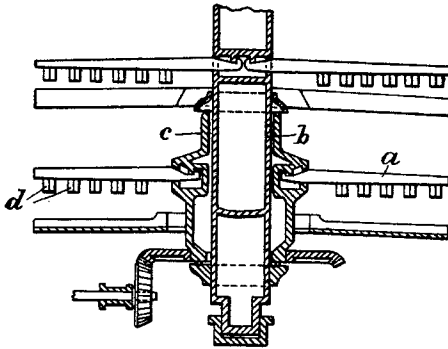
W.

Mechanischer Röstofen. (Nr. 195 724. Kl. 40a. Vom 14./10. 1906 ab. Roman v. Zelenewski in Engis [Belg.].)

Patentanspruch: Mechanischer Röstofen, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zum Rühren und Fortbewegen des Röstgutes im Ofen trennbar sind, so daß es möglich wird, eine gewisse vor dem Austrage im Endteil des Ofens liegende Erzmenge bis zur Totröstung zu rühren, während das übrige

im Ofen befindliche Erz in der Zeit des Totröstens des umgerührten Erzteiles in Ruhe verbleibt. —

Der Ofen ist dafür bestimmt, um Erze, die selbst bei gleichem Schwefelgehalt ein verschiedenes

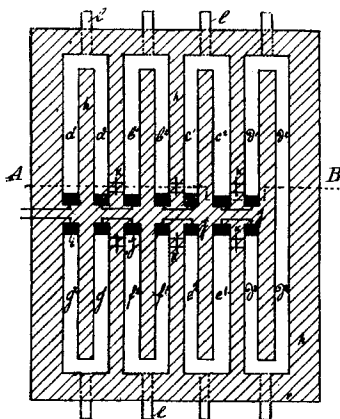


Verhalten zeigen, in der zweckmäßigsten Weise abzurüsten und dabei einen ununterbrochenen Betrieb aufrecht zu erhalten. W.

Elektrischer Rinnenofen zum Umschmelzen und Umwandeln von Roheisen in Flußeisen oder Flußstahl nebst Betriebsverfahren. (Nr. 195 817. Kl. 18b. Vom 12./5. 1906 ab. Jegor Israel Bronn in Rombach i. Lothr.)

Patentansprüche: 1. Elektrischer Rinnenofen zum Umschmelzen und Umwandeln von Roheisen in Flußeisen oder Flußstahl, bei dem das Eisen als Heizwiderstand in den Stromkreis eingeschaltet ist, gekennzeichnet durch die Vereinigung mehrerer gegeneinander abschließbarer Rinnen, die unter Vermittlung von leitenden Elektrodenklötzen nacheinander von dem gleichen Strome durchflossen werden, wobei die Metallbäder in den einzelnen Rinnenpaaren verschiedenen Temperaturen und Behandlungen unterworfen werden können.

2. Betriebsverfahren für den elektrischen Rinnenofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhalt der einzelnen Rinnen in wechselnder Folge fertig gemacht und dann nur so weit abge-



stochen wird, daß der Ofenbetrieb keine Unterbrechung erfährt, worauf aus den Nachbarrinnen durch den abschließbaren Verbindungskanal flüssiges Eisen in die teilweise entleerte Rinne einfließen gelassen werden kann. —

Die Einrichtung gestattet, fast ganz ohne elektrische Hilfsapparate den Ofen in Betrieb zu er-

halten und die Wärmeverluste nach außen dadurch wesentlich zu verringern, daß die Anlage einen ununterbrochenen Ringbetrieb streng einzuhalten ermöglicht. W.

Edward F. Kern und Herbert S. Auerbach. Die elektrolitische Behandlung von Bleiglanz. (School of Mines Quarterly 29, 63—81.)

Die Verf. haben in dem metallurgischen Laboratorium der Columbia-Universität in Neu-York die Zersetzung von Bleiglanz mittels Elektrolyse mit Hilfe von geschmolzenen Salzelektrolyten untersucht. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Schmelzpunkte verschiedener Salze, wie Natrium- und Kaliumfluorid, Kryolit, Bleifluorid usw., sowie von Gemengen dieser Salze bestimmt. Das künstlich dargestellte Bleisulfid wurde auf ungefähr 30 Maschengröße verbrochen und auf die Oberfläche von geschmolzenem metallischen Blei eingetragen. Letzteres diente als Kathode, während Streifen von Achesongraphit die Anoden bildeten. Von Zeit zu Zeit wurde dem Elektrolyten frisches Bleisulfid zugesetzt. Als Elektrolyten wurden verschiedenartige geschmolzene Salze verwendet, und nach jedem Experiment wurden die ausgebrachte Bleimenge und die Stromausbeute festgestellt. Die Ausbeute hielt sich zwischen 38 und 77,9%; in einem Falle, in welchem natürliches Bleiglanzerz verwendet wurde, stellte sie sich auf 43%. Die Verf. folgern aus den Ergebnissen, daß geschmolzene Alkali- und Calciumchloride sich als Elektrolyte für die Reduktion von Bleiglanz eignen, daß die Alkalichloride eine geringere Stromstärke erfordern, ungefähr 5 Volt gegenüber ungefähr 20 Volt für Calciumchlorid, daß aber das letztere weniger flüchtig ist und ein flüssigeres Bad liefert. Die Fluoridelektrolyte besitzen den großen Nachteil, daß das Bad während der Arbeit zäh wird, was die Verf. der Löslichkeit des Bleisulfids in der geschmolzenen Masse zuschreiben. Bei der Verwendung von Chloridelektrolyten wird am Anfang der Elektrolyse erhebliches Chlor abgegeben und das abgegebene Na oder Ca reduziert den Bleiglanz, unter Erzeugung von metallischem Blei und Natrium- oder Calciumsulfid. Nachdem sich eine gewisse Menge von diesem Salze gebildet hat, hört die Zersetzung des Chlorids auf, da das Sulfid weniger Volt zu seiner Zersetzung erfordert. Der Schwefel wird an der Anode abdestilliert und kann als solcher aufgefangen oder zu SO_4 oxydiert werden. Bleiverlust durch Verdampfung tritt nicht ein, da das Metall von dem geschmolzenen Salzbad, dessen Temperatur unter dem Siedepunkte des Metalles liegt, bedeckt ist. Die Verf. kommen zu dem Schluß, daß geschmolzene Elektrolyte, welche Bleisalze enthalten, obwohl sie niedrigere Schmelzpunkte haben, sich nicht für die Kathodenreduktion von Bleiglanz eignen, weil Blei in der Reihe der elektromotorischen Kräfte tiefer steht als die Alkalien und alkalischen Erden und daher von dem Strom zuerst angegriffen werden würde. Damit aber würde der Elektrolyt gerade desjenigen Bestandteiles beraubt werden, der ihm seinen niedrigen Schmelzpunkt verleiht. D.

II. 10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin.

Chas. H. Herty und F. B. Stem. Die Verwendung von Kohletetrachlorid als Extrahierungsmittel bei kommerziellen Analysierungen von Baumwollsamennmehl. (Transact. Amer. Chem. Soc., Chicago, 30./12. 1907 bis 3./1. 1908; nach Science 27, 327.)

Kohletetrachlorid bildet ein ausgezeichnetes Mittel, Baumwollsamennöl aus dem Mehl zu extrahieren. Als Ersatz für den Soxhletapparat wird eine einfachere Methode empfohlen. Man läßt das Mehl eine Zeitlang mit einer abgemessenen Menge Kohletetrachlorid in einer Erlenmeyerflasche stehen, worauf die Hälfte des Chlorids abfiltriert und der prozentuale Ölgehalt des Filtrats von dem Gewicht des nach Verdampfung des Chlorids zurückbleibenden Öls berechnet wird. Extrahiert man bei 70°, so erfordert eine vollkommene Extrahierung nur 3¼ Minuten.

A. Löb. Über Mineralentfärber. (Chem. Rev. 15, 80 [1908].)

Verf. nimmt Stellung zu einem Aufsatz über „Mineralentfärber“ aus der Zeitschrift „Petroleum“. Er macht verschiedene Einwände gegen die mechanische Auffassung des Bleichvorganges; er glaubt vielmehr an eine chemische Wirkung der Entfärber. Beim Vergleich der verschiedenen Entfärber (Blutlaugensalzrückstände, amerikanische Fullererde, schlesische Erde und unterfränkische Bleicherde) findet Verf., im Gegensatz zu G r a c e, daß schlesische Erde an letzter Stelle, die bayrische Erde an erster Stelle steht, was auch A. S c h o l z schon bemerkt hat. Die Versuchstemperatur beträgt am besten 150°. Das Glühen des Entfärbers bringt meistens keinen Vorteil. Bei der Bewertung der verschiedenen Materialien muß auch das Aufsaugungsvermögen in Betracht gezogen werden. Zum Schluß wird kurz die Verwertung der Rückstände besprochen.

Kaselitz.

Verfahren zur Herstellung einer in Kohlenwasserstoffen, fetten Ölen, Alkohol u. dgl. löslichen Seife aus sulfuriertem Ricinusöl. (Nr. 197 400. Kl. 23c. Vom 16./9. 1905 ab. Carl Heinrich Meyer in Naunhof b. Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer in Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Benzol, Mineralölen usw., ferner in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlorhydrinen, Äther, Alkohol, Aceton, ferner in Ölen, wie Olivenöl, Baumwollsaatöl usw., löslichen, neutral reagierenden Seife, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfuriertes Ricinusöl mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise neutralisiert, daß die entstandene Seife nicht wesentlich über oder unter 2,5% Na₂O oder die äquivalente Menge anderer Basen enthält, und bei allmählich gesteigerter Temperatur bis auf 130° erhitzt. —

Durch die Erhitzung wird unter gleichzeitiger Abdunstung des Wassers das Alkalisalz in eine in Kohlenwasserstoff lösliche Modifikation übergeführt. Sie bildet eine ölige Seife von großer Viscosität und neutraler Reaktion. Das Produkt aus sulfuriertem Ricinusöl mit überschüssigem Alkali (Pat. 113 433) besitzt zwar die Eigenschaft, Mineralöle zu emul-

gieren, löst sich aber nicht in Kohlenwasserstoffen, was auf dem höheren Alkaligehalt beruht. Kn.

Verwendung von hoch viscosen Flüssigkeiten, welche durch Erhitzen von Glycerin infolge Wasserabspaltung entstehen. (D. R. P. 198 711. Vom 9./4. 1907 ab. Dr. Conrad Claessen, Berlin.)

Das Glycerin findet in der Textilindustrie ausgedehnte Anwendung zur Erhöhung der Geschmeidigkeit der Textilfasern in Fäden und Geweben aller Art, ferner findet es Verwendung bei der Herstellung von Papier, Holzschliff, Hektographenmassen, Hektographentinten, Druckerwalzen usw. Die Eigenschaften des Glycerins, auf welche sich die Verwendbarkeit desselben in den genannten Techniken gründet, sind seine große Viscosität und seine Fähigkeit, Wasser anzuziehen. Es wurde nun gefunden, daß die durch Erhitzen von Glycerin unter Wasserabspaltung entstehenden Produkte, das Diglycerin und seine Mischung mit den sich gleichzeitig bildenden höheren Glycerinäthern (Polyglycerine) sich in weit höherem Maße für die genannten Zwecke eignen. Zunächst ist die Viscosität der genannten Körper eine viel größere, die Wasserlöslichkeit dagegen viel geringer, und das Klebvermögen sowie die Zähigkeit der daraus hergestellten Massen ist unerreicht gut. Bei der Verwendung zum Geschmeidigmachen der Wollfaser zeigen sich diese Körper nicht nur erheblich angenehmer im Gebrauch, d. h. geschmeidiger, sondern infolge der etwa zehnfach größeren Viscosität bei weitem fester und länger auf der Faser haftend als Glycerin. Ebenso werden bei Verwendung dieser Körper zur Herstellung von Buchdruckerwalzenmassen, Hektographenmassen sowie wasserdichter Gelatinepapiere große Vorteile erreicht.

Cl.

Verfahren zur Darstellung von Polyglycerinen aus Glycerin. (D. R. P. 198 768. Vom 25./6. 1907 ab. Dr. Conrad Claessen, Berlin.)

Das Verfahren besteht darin, daß man Glycerin unter Zusatz geringer, zur Spaltung des Glycerins nicht ausreichender Mengen von Alkali oder alkalisch reagierender Substanzen erhitzt.

Beispiel: 1 kg Glycerin wird in einem Glas- oder Metallgefäß unter Anwendung eines Rückflußkühlers erhitzt. Die Temperatur des Rückflußkühlers ist so zu halten, daß das sich bildende Wasser überdestilliert, die Glycerindämpfe aber zurückfließen. Dem Glycerin werden etwa 5 g Ätznatron zugesetzt. Die Temperatur wird auf etwa 275—280° bis zur Beendigung der Reaktion gehalten. Nach etwa 30 Minuten sind 70—80% des Glycerins in Diglycerin oder die noch höher kondensierten Polyglycerine umgewandelt. Das Verhältnis des Diglycerins zum Polyglycerin in der Reaktionsmasse beträgt etwa 70:30. Die Polyglycerine und das Diglycerin finden Verwendung zur Herstellung schwer gefrierbarer Sprengstoffe oder zur Fertigung von plastischen Massen oder in der Textilindustrie.

Cl.

II. 12. Zuckerindustrie.

Güesewell. Ist es vorteilhafter, auf hoch oder niedrig rentierende Zucker zu arbeiten? (D. Zucker-Ind. 33, 277—279. 20./3. 1908. Culmsee.)

Verf. wendet sich nochmals gegen die Ausführungen

Hoepkes und verteidigt seine Auffassung über die Bewertung der Zuckereinheit. *pr.*

Fritz Zerban und W. P. Naguin. Studien über die Schwefelkontrolle in der Zuckerfabrik. (D. Zucker-Ind. **33**, 279—280. 20./3. 1908. Louisiana Sugar Experiment Station.)

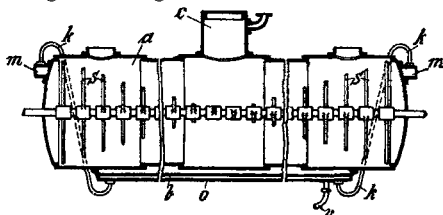
Verf. haben gefunden, daß die bei der Schwefelung des Rohsaftes verwendete Schwefelmenge keinen Einfluß auf die in dem geklärten Saft vorhandene Schwefelmenge hat. Letztere hängt auch von der angewendeten Kalkmenge ab, bzw. von der Acidität. Je näher man dem Neutralisationspunkte kommt, desto geringer ist der Gehalt des Saftes an Schwefeldioxyd. Bei Anwendung von 0,06—0,07% Schwefeldioxyd erhält man einen Saft, in dem das Dioxyd als Kalksalz in Lösung verbleibt. Geringere als die vorstehend angegebenen Mengen findet man nahezu vollständig in dem geklärten Saft wieder. Noch geringere Mengen (bis zu —0,006%) veranlassen die Abnahme des Gehaltes an Dioxyd im Klärsaft sowohl wie in den Nachprodukten, sind aber auch für die Klärung des Rohsaftes nicht genügend. *pr.*

J. Bohle. Einige Laboratoriumsversuche über Diffusionsnachsäfte. (D. Zucker-Ind. **33**, 275—276. 20./3. 1908. Halle i. W.)

Auf Grund eingehender Versuche kommt Verf. zu dem Schlusse, daß man in der Diffusionsbatterie so weit auslaugen soll wie möglich (0,20—0,25%). Die durch die eigentliche Scheidung und Saturation erzielte Quotientenverbesserung war nur gering, dagegen die nach dem nachherigen Verkochen der Säfte festzustellende wesentlich, auch wenn diese Säfte nach dem Verkochen nicht mehr aussaturiert und filtriert wurden. *pr.*

Vorrichtung zum Krystallisieren von Zuckersäften mit äußerem Heizmantel. (Nr. 196 668. Kl. 89d. Vom 5./2. 1903 ab. Hans Mathis in Otleben [Kr. Oschersleben].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Krystallisieren von Zuckersäften mit äußerem Heizmantel, der das Krystallisationsgefäß ganz oder teilweise umgibt, dadurch gekennzeichnet, daß der Heizmantel (b) auf seiner Außenseite mit einem zweiten, zur Erwärmung hindurchgeführter Luft dienenden Mantel



(o) versehen ist, dessen Innenraum durch Leitungen (k) mit zweckmäßig außerhalb des Krystallisationsgefäßes angeordneten Verteilungskammern (m) in Verbindung steht. —

Die Luft tritt bei v ein, strömt aus den Verteilungskammern m durch kleine Öffnungen in das Krystallisationsgefäß und entweicht bei c. *Kn.*

Francis Watts und H. A. Tempny. Die Haltbarkeit der Fehlingschen Lösung und die volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker mittels derselben. (J. Soc. Chem. Ind. **27**, 191 bis 193. 6./1. 1908. 16./3. 1908. London.) Die Violette'sche Modifikation der Fehling-

schen Lösung ist bei Abschluß von Licht und Luft monatelang haltbar, auch in Laboratorien von Tropenländern. Die volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker, welche in Europa völlig durch die gewichtsanalytische Methode verdrängt ist, wird in England noch vielfach wegen ihrer schnellen und leichten Ausführbarkeit angewendet, besonders da, wo es sich nicht um wissenschaftliche Genauigkeit, sondern um technisch-analytische Zwecke handelt. Sie erfolgt meist in den ungeklärten Flüssigkeiten. *pr.*

Paul Rinckleben. Über trockene Destillation der Melassenendlaugen mit besonderer Berücksichtigung der Melassenteere. (Chem.-Ztg. **32**, 343 bis 345. 1./4. 1908 Ebendasselbst **32**, 358—361. 4./4. 1908. Braunschweig.)

Nach einem von Reichardt und Bueb ausgearbeiteten und auch in der Technik angewendeten Verfahren werden die durch Destillation der Schlempe-laugen entstehenden Gase durch ein auf Rot- bis Weißglut erhitztes Schamottekanalsystem geleitet. Die Endprodukte sind Cyannatrium, Ammoniumsulfat, eine teerige Flüssigkeit und der Rückstand, eine 60% Pottasche enthaltende Schlempekohle. Verf. hat aus der Melasseendlauge (79,86% Rückstand, davon 25,63% Asche und 54,23% organ. Substanz) 3% Betain und 0,15% Leucin isoliert, aus der Ammoniumsulfatlösung (Rückstand 32,4%, Asche 0,45%) 29% reines Ammoniumsulfat. Der Melasseteer, ein braunschwarzes, unangenehm riechendes Produkt (88,2% Rückstand, 0,35% Asche) ist, ausgenommen in Wasser, in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Er wurde mannigfachen Reaktionen unterworfen, ferner für sich, nach Zusatz von konz. Schwefelsäure (festem Ätznatron), nach Behandlung mit verd. Natronlauge (Schwefelsäure) destilliert. Bei diesen Prozessen wurden Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure, höhere Fettsäuren, Spuren von Aceton, eine Kreosotflüssigkeit, sowie Pyridinbasen erhalten, ferner große Mengen (ca. 50%) neutraler, schwefel- und stickstoffhaltiger Öle von petroleumartigem Geruch, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. *pr.*

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

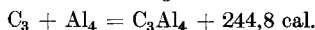
Eugen Grandmougin. Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen. (J. prakt. Chem. **76**, 124—142 [1907].)

Hydrosulfit kann, wie in einigen früheren Abhandlungen bereits gezeigt wurde, zur Reduktion von Azoverbindungen u. a. m. vorteilhaft benutzt werden. Man kann in wässriger und in wässrig-alkoholischer Lösung arbeiten, bei unlöslichen Körpern ist bei feiner Verteilung dennoch Reduktion möglich. Bei Azoverbindungen ist die Hydrosulfitreduktion häufig der Zinnsalzureduktion vorzuziehen. Bei acetylierten Azoverbindungen tritt Verseifung ein, bei o-nitrierten Azoverbindungen anormaler Reaktionsverlauf, z. B. wurde bei der Benzolazosalicylsäure die Bildung von Oxyphenylphentriazolcarbonsäure beobachtet. Bei Nitroverbindungen ist

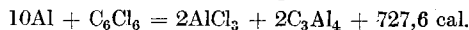
im allgemeinen die Anwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel unökonomisch. Die Reduktion des Nitroso- β -naphthols führte zur 1-Amido-2-naphthol-4-sulfonsäure. Die CO-Gruppen des Benzils werden glatt zu Benzoin reduziert. Michlers Keton läßt sich jedoch nicht ins Hydrol' umwandeln. Die Reduktion von Chinon zu Hydrochinon mit Hydrosulfit ist der Reduktion mit schwefliger Säure vorzuziehen. Anthrachinon wird glatt zu Oxanthranol reduziert; Chinizarin geht in Chinizarinhydrür über, Indigo läßt sich in Indigweiß überführen. *Schwalbe.*

Camille Matignon. Bildung und Darstellung von Aluminiumcarbid. (Bil. Soc. Chim. France (4) 3, 355 [1908].)

Das Aluminiumcarbid wurde zuerst von Moissan im elektrischen Ofen dargestellt. Da der Vorgang



exothermisch ist, war anzunehmen, daß die hohe Temperatur des elektrischen Ofens nicht nötig ist. Verf. hat gefunden, daß ein Gemisch von Kohlenstoff und Aluminiumpulver beim Erhitzen im Perrotschen Ofen zur Bildung des Carbids genügt. Man verwendet am besten 24 T. Kohlenstoff und 70—140 T. Aluminium. Da das Carbid ziemlich beständig ist, kann man die Rohschmelze leicht durch kurzes Behandeln mit Pottaschelösung vom überschüssigen Metall befreien. Beim Zersetzen mit Wasser, was sehr langsam vor sich geht, wurde fast reines Methan erhalten in beinahe theoretischer Ausbeute. Leitet man den Vorgang mittels eines Zündpulvers ein, so setzt sich die Reaktion ohne äußere Wärmezufuhr durch die ganze Mischung hindurch fort. Die Gleichung



läßt eine dritte Darstellungsmethode erkennen. Durch Erhitzen von durch die Gleichung gegebenen Mengen von reinem Aluminiumpulver und Hexachlorbenzol im Schießrohr auf 225° kann man Aluminiumcarbid erhalten. Die Heftigkeit der Reaktion zertrümmert aber oft das Rohr. Bringt man das Gemisch im offenen Tiegel mittels eines Magnesiumbandes zur Entzündung, so wird der größte Teil der Substanz herausgeschleudert, jedoch findet man auf dem Boden des Tiegels geringe Mengen des Carbids. Auch beim Überleiten von Chlorkohlenstoffdämpfen über erhitztes Aluminiummetall, tritt Bildung von Carbid ein. Diese Reaktion findet bei allen Metallen statt, die genügende Affinität zum Chlor besitzen, vor allem beim Magnesium und Calcium. *Kaselitz.*

Verfahren zur Darstellung von Bariumcyanid aus Bariumcyanamid. (Nr. 197 394. Kl. 12k. Vom 29./4. 1906 ab. [B].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Bariumcyanid aus Bariumcyanamid, dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres unter 1200° mit kohlenstoffhaltigen Gasen behandelt.

2. Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man ein Gemisch von Bariumcarbonat bzw. -oxyd mit Kohle bei Gegenwart von Stickstoff zur Erzielung eines möglichst stickstoffreichen Produktes auf möglichst hohe Temperaturen erhitzt und das hierbei entstehende Gemisch von Bariumcyanid mit Bariumcyanamid zwecks Umwandlung des letzteren in

Cyanid während der Abkühlung mit kohlenstoffhaltigen Gasen behandelt. —

Bei Erhitzung von Bariumoxyd oder Bariumcarbonat mit Kohle im Stickstoffstrom steigt zwar mit steigender Temperatur der Gehalt des Produktes an Stickstoff, nicht aber der an Bariumcyanid, sondern es bilden sich daneben erhebliche Mengen von Bariumcyanamid. Die Bildung des letzteren aus primär gebildetem Bariumcyanid unter Ausscheidung von Kohle ist zwar umkehrbar, doch ist die Reaktionsmasse nicht imstande, bei der Abkühlung den ausgeschiedenen Kohlenstoff wieder aufzunehmen; wohl aber nimmt die Masse gemäß verlegendem Verfahren neu zugeführten Kohlenstoff auf. *Kn.*

W. J. Hall. Die Kondensierung von Nitromalonaldehyd mit Acetonylaceton. (Transact. Amer. Chem. Soc., Chicago, 30./12. 1907, 3./1. 1908; nach Science 27, 322.)

Aus früheren Arbeiten über die Kondensierung von Nitromalonaldehyd mit Aceton und Derivaten davon läßt sich der Schluß ziehen, daß zwei Aldehydmolekeln mit 1 Acetonylacetonmolekel kondensiert werden und ein Dinitrodioxydiphenyl liefern. Dies Resultat wird nur in Gegenwart einer großen Menge des Kondensierungsmittels erzielt, anderenfalls beteiligt sich nur 1 Aldehydmolekel an der Kondensierung unter Bildung von einem 2-Acetyl-4-nitrophenol. Beide Produkte machen indessen nur einen geringen Prozentsatz der Gesamtausbeute an Kondensierungsprodukten aus. Der dritte und größte Teil stammt aus der Kondensation zwischen 1 Aldehydmolekel und 1 Acetonylacetonmolekel, wobei die beiden Methylengruppen zwischen den beiden Carbonylgruppen mit den beiden Aldehydgruppen der einzelnen Molekel reagieren. Auf diese Weise wird ein schöner Kohlenring gebildet, der als Bestandteile 2 Acetylgruppen und auch 1 Nitrogruppe, ein 1-Nitro-3, 4-diacetylcyclopentadien, enthält. Dies liefert daher eine Synthese für Derivate dieser Klasse von homocyclischen Verbindungen. *D.*

Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure.

(Nr. 197 308. Kl. 12o. Vom 20./11. 1906 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Glycerin eine organische Carbonsäure in einer Menge von weniger als 30% der Glycerinmenge zusetzt. —

Das Verfahren liefert eine sehr gute Ausbeute, die bei dem bisherigen Verfahren unter Anwendung von Glycerin und gasförmiger Salzsäure (Berthelot, Ann. chim. phys. 41, 296) nicht erreichbar war, abgesehen davon, daß das ältere Verfahren ein längeres Erhitzen auf hohe Temperaturen erforderte. Auch der schon vorgeschlagene Eisessigzusatz liefert nur mangelhafte Ausbeuten und außerdem ein unreines Produkt, weil der Zusatz als Verdünnungsmittel und deshalb in großer Menge erfolgte. Die Bildung von Monochlorhydrin oder Dichlorhydrin hängt nur von der Salzsäuremenge ab. Bei einem Säurezusatz von mehr als 30% treten Nebenreaktionen auf. *Kn.*

Desgleichen. (Nr. 197 309. Kl. 12o. Vom 15./12. 1906 ab. Zusatz zum vorstehenden Patente 197 308 vom 20./11. 1906.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 197 308 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und Salzsäure, darin bestehend, daß man statt gasförmiger Salzsäure wässrige Salzsäure verwendet. —

Das Verfahren liefert ebenso gute Resultate wie das des Hauptpatentes, nur darf die wässrige Salzsäure nicht zu verdünnt sein, und es muß etwas höher erhitzt werden. *Kn.*

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern. (Nr. 196 979. Kl. 12q. Vom 17./2. 1906 ab. Friedrich Darmstädter in Darmstadt. Zusatz zum Patente 181 116 vom 15./3. 1903¹⁾.)

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 181 116, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der dort benutzten Nitro- und Azoxykörper als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazokörpern die entsprechenden Azokörper verwendet. —

Ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes wird durch Zusatz von in Wasser unlöslichen Lösungsmitteln für die Reduktionsprodukte vermieden, daß letztere sich in festem Zustande an den Kathoden und Diaphragmen ansetzen. Außerdem haben die Zusätze den Vorteil, wenn sie schon bei Beginn der Elektrolyse zugesetzt werden, die meist hochschmelzenden Azokörper in Lösung zu halten. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von 2-Amino-1-phenol-5-sulfosäure. (Nr. 197 496. Kl. 12q. Vom 22./3. 1907 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 2-Amino-1-phenol-5-sulfosäure, darin bestehend, daß man Carbonyl-o-aminophenol sulfiert und die so entstandene Carbonyl-o-aminophenol-5-sulfosäure verseift. —

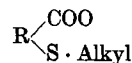
Das erhaltene Produkt ist ein Isomeres der durch unmittelbare Sulfonierung von o-Aminophenol erhaltenen 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure (Post, Liebigs Ann. **205**, 51). Die angegebene Konstitution wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß beim Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol 1-Phenol-3-sulfosäure entsteht. Die Diazoverbindung der neuen Säure liefert mit den üblichen Komponenten Farbstoffe, die vor denen der isomeren Säure durch ihre Intensität und Schönheit der Nuance ausgezeichnet sind. *Kn.*

J.] Bishop Tingle und H. F. Rolker. Intramolekulare Kondensierung in der Phthalanilsäurereihe. (Transact. Amer. Chem. Soc., Chicago, 30./12. 1907, 3./1. 1908; nach Science **27**, 324.)

Verff. haben die Arbeiten von Bishop Tingle und Cram und von Bishop Tingle und Lovelace über diesen Gegenstand fortgesetzt. Säuren der Reihe RNH unterscheiden sich deutlich in ihrer Beständigkeit bei zunehmender Temperatur und in ihrer Reaktivität auf Amin bei Veränderung der Gruppe R. In einigen Fällen verursacht die Einwirkung auf ein Amin R, NH₂ die Bildung von einem Amid; in anderen wird R durch R substituiert, während bei einigen Säuren Diamide pro-

duziert werden. Phthalanilsäure ist beständig in siedender wässriger Lösung, wird jedoch in Gegenwart einer geringen Menge Anilin rasch in Phthalanil umgewandelt. Auch die Einwirkung von Alkohol auf diese Säuren haben Verff. untersucht. *D.*
Verfahren zur Darstellung von Alkylthiosalicylsäuren. (Nr. 197 520. Kl. 12q. Vom 10./1. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alkylthiosalicylsäuren der allgemeinen Formel:



(R = Aryl oder substituiertes Aryl)

und deren Estern, dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenalkyle oder saure Alkylester der Schwefelsäure auf alkalische Lösungen der o-Rhodanbenzoesäure bzw. deren Homologe oder Substitutionsprodukte in der Wärme einwirken läßt. —

Das Verfahren steht im Gegensatz zu der Bildung des Methylesters der o-Rhodanbenzoesäure, der bei Einwirkung von Dimethylsulfat auf o-rhodanbenzoesaures Natrium erhalten wird. Die neuen Produkte sollen zur Herstellung schwefelhaltiger Farbstoffe und zu pharmazeutischen Zwecken benutzt werden. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy-(1-)thionaphthen, dessen Homologen und Analogen. (Nr. 197 162. Kl. 12o. Vom 13./5. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy-(1-)thionaphthen, dessen Homologen und Analogen, darin bestehend, daß man die Chloride der Arylthiolglykolsäuren vom Typus R.S.CH₂.COCl (R = Aryl der Benzol- und Naphthalinreihe) mit Aluminiumhalogenid behandelt. —

Phenylglycin konnte mit sauren Kondensationsmitteln nicht in Indoxyl übergeführt werden. Ein Ringschluß trat überhaupt nur bei Anwendung rauchender Schwefelsäure ein, die aber gleichzeitig sulfonierend wirkte. Auch der Ringschluß unter Abspaltung von Salzsäure durch Überführung des Phenylglycins in das zugehörige Säurechlorid und Behandlung mit Aluminiumchlorid gelingt im Gegensatz zu den Angaben des franz. Patents 310 599 nicht, auch nicht, wenn von acetyliertem Phenylglycin ausgegangen wird. Im Gegensatz hierzu verläuft vorliegendes Verfahren vollkommen glatt, und die Reaktion muß sogar durch Abkühlen gemäßig werden. Die erhaltenen Leukokörper können dann durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden. Die Säurechloride lassen sich aus den Arylthiolglykolsäuren leicht mittels der Chloride des Phosphors erhalten; ihre Isolierung ist nicht nötig, vielmehr kann die Masse sofort weiterverarbeitet werden. *Kn.*

Verfahren, um in den Anthrachinon- α -sulfosäuren die Sulfogruppen ganz oder teilweise durch Hydroxylgruppen zu ersetzen. (Nr. 197 649. Kl. 12q. Vom 11./2. 1904 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren, um in den Anthrachinon- α -sulfosäuren die Sulfogruppen ganz oder teilweise durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, darin bestehend, daß man die Anthrachinon- α -monosulfosäure bzw. die Anthrachinon-1.5- oder 1.8-disulfosäure mit Alkalicarbonaten auf höhere Temperaturen erhitzt. —

¹⁾ Diese Z. **20**, 1329 (1907).

Der Austausch der Sulfogruppen gegen Hydroxyl durch Erhitzen mit Alkalicarbonat in wässriger Lösung ist vollkommen neu. *Kn.*

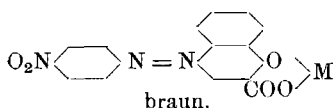
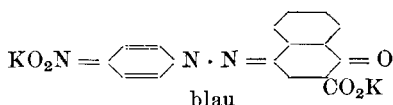
II. 17. Farbenchemie.

L. Pelet. Über Verbindungen von Farbsäuren und Farbbasen und über die Dissoziation dieser Verbindungen durch adsorbierende Substanzen sowie Giemsa Blau. (Z. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide 2, 216—217 [1908].)

Die Verbindungen von sauren Farbstoffen mit basischen, wie 1 Mol. Krystallponceau mit 2 Mol. Methylenblau, 1 Mol. Alkaliblau mit 1 Mol. Methylenblau, sind wenig in Wasser löslich, die Lösungen dissoziieren leicht. Adsorbierende feste Stoffe wie Wolle, Tierkohle, gefällte und calcinierte Kieselsäure dissoziieren in schwach alkalischer oder neutraler Lösung derart, daß nur der basische Bestandteil fixiert wird. In saurer Lösung wird der saure Bestandteil adsorbiert. Nach der chemischen Theorie der Färbung müßten beide Bestandteile der Verbindung fixiert werden, nach der Kolloidtheorie ist Wolle usw. in kolloidem Zustande in neutralem oder alkalischem Bade von negativer Ladung, dementsprechend wird die positive Farbbase gefällt, in saurem Bade wird der adsorbierende Stoff durch die H-Ionen der Säure positiv geladen, es fixiert sich dann die negative Farbsäure. Beim Giemsa-Farbstoff: Mischung von Eosin und Methylenblau in Alkohol, färbt sich der Zellkern als positiv geladenes Kolloid mit Eosin rosa, während das Protoplasma negativ geladen das Methylenblau fixiert. Direkte Mischungen von Methylenblau und Krystallponceau lösen in neutralem Bade die Wolle rein blau, in saurer Lösung vorwiegend rot. *Schwalbe.*

John Theodore Hewitt und Herbert Victor Mitchell. Farbe und Konstitution von Azoverbindungen.

I. Teil. (J. chem. soc. 87, 1251—1266 [1907].) Farbenwechsel bei der Salzbildung von Oxyazoverbindungen ist auf Strukturänderung zurückzuführen. Die braune p-Nitrobenzol-4-azo-1-Naphthol-2-carbonsäure liefert violettblaue alkalische Lösungen, mit den Salzen der Schwermetalle gibt sie aber selbst bei großem Alkaliüberschuß braune Niederschläge. Das p-Nitro-m-carboxybenzol-4-azo- α -naphthol gibt blaue alkalische Lösungen und blaue Niederschläge mit Schwermetallsalzlösungen. Bei ersterer Verbindung tritt Lackbildung und damit Strukturänderung ein



Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren von 4 Oxyazoverbindungen (4-Hydroxyazobenzol, 4'-Nitro-4-hydroxyazobenzol, 3,5-Dibrom-4'-nitro-4-hydroxyazobenzol, 3,4'-Dinitro-4-hydroxyazobenzol) ergab sich ebenfalls, daß nur, wenn die Mög-

lichkeit der Strukturänderung durch Alkalizusatz besteht, die Bänder der Absorptionsspektren wesentliche Änderung erfahren. Das gleiche gilt, wenn Strukturänderung durch Alkali beim p-Nitrobenzol-azosalicylaldehyd durch Phenylhydrazonbildung verhindert wird. Weitere Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. *Schwalbe.*

G. Schultz und E. Ichenhäuser. Über einige Diazofarbstoffe aus Phenol und Kresolen. (J. prakt. Chem. 77, 100—124 [1908].)

Die Farbstoffe aus Benzidin mit Phenol und den drei Kresolen werden ihren chemischen Eigenschaften nach genau beschrieben; färberisch sind sie wenig farbkraftig, sehr empfindlich gegen Alkali, fast das gleiche gilt von den entsprechenden Tolidinfarbstoffen. Die Benzyläther der Benzidinfarbstoffe, die neben den Äthyläthern dargestellt wurden, ließen sich nicht sulfieren, die Benzylgruppe wurde in Form von Benzaldehyd abgespalten. Durch Kupplung von Benzidin mit den Phenolsulfosäuren wurden daher Farbstoffe erzeugt und diese benzyliert. Das Färbvermögen der benzylierten Farbstoffe ist sehr gering; das gleiche gilt von den entsprechenden Tolidinverbindungen. *Schwalbe.*

E. Noetting und K. Philipp. Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbbasen. (Berl. Berichte 41, 579—585 [1908].)

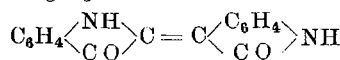
Die Base des aus Michlers Keton und Dimethyl- α -naphthylamin erhältlichen Farbstoffes (der den Namen Naphtholblau erhalten soll) konnte je nach der Krystallisation aus Xylol oder Äther in dunkelgrünen oder weißen Krystallen von gänzlich verschiedenem Schmelzpunkte erhalten werden. Da der Farbstoff mit Schwefelsäure glatt in Michlers Keton und Dimethyl- α -naphthylamin zerfällt, wird er die chinoide Bindung im Naphthalinkern tragen. Vom Victoriablau R aus Michlers Keton und Monäthyl- α -naphthylamin) läßt sich eine farblose und gefärbte Base erhalten. Erstere stellt aber die Carbinolform, letztere die um 1 Mol. Wasser ärmere Imidbase vor. Das Carbinol geht durch Erhitzen in das Imid über.

Schwalbe.

Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. (Nr. 192 682. Kl. 22e. Vom 26./2. 1907 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Zusatz zum Patente 191 097 vom 18./10. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 191 097 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung blauvioletter bis heliotropfarbiger Farbstoffe das unter dem Namen Indirubin bekannte Kondensationsprodukt aus Indoxyl und Isatin mit Halogen bzw. halogenabgebenden Substanzen behandelt. —

Das Ausgangsmaterial



liefert eine Küpe, die Baumwolle nur in wertlosen Lilanancen von sehr schlechter Waschbarkeit anfärbt. Das neue Produkt liefert dagegen wertvolle violette bis heliotropartige Nuancen von großer

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 191 098; s. diese Z. 21, 655 (1908).

Intensität und Lebhaftigkeit, sowie infolge der größeren Affinität zur Faser vorzüglicher Echtheit.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrahalogen-derivaten des Indigos. (Nr. 195 085. Kl. 22e. Vom 26./3. 1907 ab; Zusatz zum Patente 193 438 vom 27./1. 1907. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel¹⁾).

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 193 438 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung von Monochlordibrom- bzw. Monochlortribromindigo oder Dichlormonobrom- bzw. Dichlordibromindigo Monochlor- bzw. Dichlorderivate des Indigos unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel mit Brom in der Wärme behandelt. —

Das Verfahren ermöglicht die Darstellung gemischter Tri- und Tetrahalogensubstitutionsprodukte des Indigos, die in ihrem färberischen Verhalten den Produkten nach dem Hauptpatent sehr ähnlich sind. Durch kurzes Seifen der Färbungen werden diese lebhafter und zeichnen sich dann durch hervorragende Wasch-, Chlor- und Lichtechtheit aus.

Kn.

Verfahren zur Herstellung eines schwarzen Schwefel-farbstoffs. (Nr. 197 165. Kl. 22d. Vom 8./11.

1905 ab. Gustav Eduard Junius in Hagen i. W.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß p-Nitroso-o-kresol mit Schwefelnatrium in zur Bildung von Aminokresol unzureichender Menge behandelt und dann das so gebildete Zwischenprodukt mit Schwefel oder mit Schwefel und Alkalien erhitzt wird. —

Bei der Schmelze entsteht zunächst ein bräunlicher Farbstoff, der bei der weiteren Behandlung in einen schwarzen, substantiven Baumwollfarbstoff übergeht, der sich aber auch zur Färbung von Wolle in neutralem oder schwach saurem Bade benutzen läßt, auf der er blaue bis blauschwarze Nuancen gibt, die durch Oxydationsmittel noch tiefer werden. Von dem Verfahren des französischen Pat. 349 873, bei dem Nitrosophenol als Ausgangsmaterial dient, ist das vorliegende durch die niedrigere Temperatur unterschieden, mittels deren bei dem Nitrosophenol nur ein sehr farbschwaches Produkt erhalten werden kann. Außerdem wird mit vorliegendem Verfahren ein blauschwarzer Farbstoff erhalten, während der aus Nitrosophenol nur bräunlichschwarz ist. Die Orthostellung der Methylen-gruppe ist wesentlich, da der in gleicher Weise hergestellte Farbstoff aus Nitroso-m-kresol dem vorliegenden in seinen Eigenschaften nachsteht. *Kn.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Die internationale Zinkerzeugung. Es produzierten an Rohzink

	1900 t	1907 t
Deutschland	154 572	208 707
Belgien	119 231	154 492
Holland	6 953	14 990
Großbritannien	30 307	55 595
Frankreich und Spanien	42 117	55 733
Österreich und Italien	7 086	11 359
Rußland	5 968	9 738
Vereinigte Staaten von Amerika	112 234	226 838
Australien	—	996

Innerhalb sieben Jahren hat sich die Erzeugung der Vereinigten Staaten mehr als verdoppelt; gleichzeitig ist aber auch ihr Wettbewerb auf dem Weltmarkte bedrohlich geworden. Lange Zeit hat man die zunehmende Rivalität Nordamerikas auf dem Zinkmarkte unterschätzt. Es ist zwar richtig, daß in den Jahren des Aufschwunges die Vereinigten Staaten ihre heimische Zinkerzeugung selbst verbrauchen, aber ebenso sehr ist in Zeiten des Rückganges mit der Möglichkeit eines stärkeren Exportes zu rechnen, wie dies z. B. im Jahre 1900 beobachtet werden konnte. Noch viel mehr beeinflußt aber die Preispolitik der nordamerikanischen Werke den Weltmarktpreis, da die Gestehungs-

kosten und die Rentabilität viel günstiger für die Vereinigten Staaten liegen als für die europäischen Werke. Wenn nun Deutschland und Belgien, die auf den Absatz des Auslandes in hohem Grade angewiesen sind, sich gegenseitig Konkurrenz machen und die Preise drücken, dann wird auf alle Fälle die gesamte europäische Rohzinkproduktion geschädigt, während die amerikanischen Werke noch immer rentabel arbeiten können. Dieser Gegensatz zwischen Nordamerika und Europa scheint nun endlich zu dem Entschluß geführt zu haben, die europäische Zinkindustrie zusammenzuschließen, um ihre Rentabilität durch eine gemeinsame Produktions- und Preispolitik zu sichern. Bei dem Anwachsen der nordamerikanischen Zinkerzeugung muß schließlich doch auch damit gerechnet werden, daß sie einen Teil ihres Produktes zu exportieren suchen wird. Das Absatzgebiet, das in Frage kommt, wird aber Asien sein. Bis jetzt versorgt Europa, vornehmlich Schlesien, diesen Absatzmarkt. Man wird dem Wettbewerb Nordamerikas ganz anders entgegentreten können, wenn die europäischen Werke unter sich einig sind, und eine einheitliche Exportpolitik zu treiben vermögen, als wenn Nordamerika eine Rivalität der europäischen Werke untereinander würde ausnützen können. Die Aus-sichten für das Zustandekommen eines europäischen Zinksyndikates werden als günstig bezeichnet.

Vereinigte Staaten von Amerika. Die Ausbeuten an rohem M o n a z i t s a n d, der ganz aus Nord- und Südcarolina kam, belief sich 1906 auf annähernd 2 Mill. lbs. mit durchschnittlich etwa 30%

¹⁾ Diese Z. 21. 656.