

ein eigenes Spezialitäten- und Markenunternehmen begründet, in der Absicht, die FabrikSpezialitäten durch eigene nach bestimmter Vorschrift hergestellte und unter der Marke des D. A. V. gehende Fabrikate zu ersetzen. Damit wird einerseits bewiesen, daß Spezialitäten aus dem Arzneihandel nicht mehr auszuschalten sind, andererseits, daß die Apotheker das selbst können, was der Fabrikant kann, wenn sie einmütig und vorurteilslos sich der Entwicklung des Wirtschaftslebens anschließen. Sie haben lange die Hände untätig in den Schoß gelegt, bis ihnen die neue Zeit über den Kopf wuchs; wenn der Apotheker unter ihrem Druck einen großen Teil seines Arbeitsgebietes eingeübt hat, ist er selbst nicht ganz unschuldig daran durch einen gewissen Mangel an Unternehmungsgeist und das Vertrauen auf eine Gesetzgebung, die allerdings unter den heutigen Verhältnissen seine materiellen Interessen nicht genügend berücksichtigt. Diejenigen Apotheker, die unternehmend und weitsichtig ihre Kenntnisse benutzt und den abnehmenden Nutzen der Rezeptur durch stärkere kaufmännische Tätigkeit auszugleichen sich bestreben, haben auch heute noch trotz der Großindustrie Erfolg.

Im übrigen gibt es ja in jedem Berufe mehr oder weniger vom Glück und Erfolg begünstigte Angehörige, und die schweren Existenzkämpfe des verwandten Ärztestandes können dem Apotheker ein tröstliches Beispiel sein, daß auch andere Berufe schwer um ihr Brot ringen.

Im ganzen dürfte sich aber, nicht zum wenigsten durch die Entwicklung der pharmazeutisch-chemischen Großindustrie, der Arzneiverbrauch und damit der Gewinn in den Apotheken nicht unerheblich gesteigert haben; wenn unter dem Wandel

der Zeiten und dem Druck der allgemeinen industriellen Entwicklung auch die alten traditionellen Aufgaben der deutschen Pharmazie sich zu ihren Ungunsten verschoben haben, und ihr ursprüngliches Tätigkeitsfeld und Arbeitsgebiet mehr und mehr eingeschränkt wird, so ist das sicher im Interesse eines in der Welt als hervorragend anerkannten und verdienten Standes zu bedauern, kann aber unmöglich der Industrie als Schuld angerechnet werden und ebensowenig ein Grund für sie sein, in einer Entwicklung stehen zu bleiben, die ihr eine weltgebietende Stellung verschafft hat, und durch die sie sich die größten Verdienste um die leidende Menschheit erworben hat.

### Zuschrift an die Redaktion.

In bezug auf die von Dr. O. Mohr<sup>1)</sup> vermißte Methode der Bestimmung der Schmelzfähigkeit der Asche von Heizstoffen, teilen Fellner & Ziegler, Frankfurt a. M., uns folgendes mit:

„Wir führen die Heizwertbestimmungen von Kohlen zumeist in dem bekannten Fischerschen Calorimeter aus.

Die nach der Verbrennung im Platinkörbchen verbleibende Kohlenasche läßt ohne weiteres, je nachdem dieselbe mehr oder minder mit dem Platindrahtgewebe verschmolzen oder sandig ist, erkennen, ob die Asche leicht oder schwer schmelzbar ist und wie sich dieselbe infolgedessen voraussichtlich im Betriebe auf dem Roste verhalten wird.

Bei guten Kohlendurchschnitten waren die diesbezüglichen Ergebnisse und Rückschlüsse immer zutreffend.“

## Referate.

### I. 1. Allgemeines.

#### L. Bernoulli. Atomzerfall und Serienspektren<sup>1)</sup>.

Bei einer früheren Gelegenheit (Jahresversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft, Hamburg 1907; Z. f. Elektrochemie 13, 551 [1907]) hat der Vortragende über eine spezielle Formulierung der Lockyerschen Urstoffhypothese (Atomdissociation) berichtet, welche den Vortragenden zu einer Atomgewichtsformel geführt hat, die für alle reagierenden Stoffe in Gasen und verdünnten Lösungen streng zu gelten scheint. Sie lautet ( $O = 16$ ) für jedes beliebige Atomgewicht

$$A_{p,q} = 1,0104 \cdot \left( \frac{-1 - \sqrt{\frac{p}{3}}}{2} \right) \left( \frac{-1 + \sqrt{\frac{q}{3}}}{2} \right).$$

Dabei sind  $p$  und  $q$  zwei für das betreffende Element charakteristische ganze Zahlen. Variiert man  $p$  und  $q$ , so erhält man alle überhaupt möglichen Atomgewichte. Die Koinzidenz ist namentlich dann vorzüglich, wenn man die neuesten Bestimmungen von Richards und seinen Schülern, sowie die nach geometrischen Methoden (D. Ber-

thelot, Ph. A. Guye), sowie voltametrisch ermittelte Atomgewichtswerte mit der Theorie vergleicht. Einige der wichtigsten Koinzidenzen sind die folgenden Werte, wobei alle zur Berechnung der experimentellen Daten benutzten Atomgewichtswerte der Theorie entnommen sind:

	berechnet	gef.	
H	1,010	1,010	(D. Berthelot)
He	3,959	3,96	(Ramsay)
Li	7,034	7,038	(Stas)
C	12,000	12,000	(verschiedene Autoren)
N	13,928	13,905	(Richards, Ph. A. Guye)
O	16,00	16,000	
F	19,026	19,036	(Moissan)
Na	22,860	22,861	(Richards)
Cl	35,504	35,503	(Richards)
K	38,986	38,930	(Richards)
Ca	39,822	39,822	(Richards CaCl <sub>2</sub> )
Cu	63,328	63,304	(Voltametrisch, Rayleigh usw.)
Br	79,700	79,723	(Baxter)
Rb	85,315	85,252	(Archibald)

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten in der Abteilung 2 der 80. Naturforscherversammlung.

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 2089 [1908]).

	berechnet	gef.	
Ag	107,617	107,615	(Richards)
J	126,656	126,617	(Baxter)
Cs	132,501	132,482	(Richards)
Ta	181,000	181,0	(Hinrichsen)
Bi	208,0	207,924	(Guthrie, Jan- sen usw.)
Ra	225,167	225	(Mme. Curie)

Zur Herleitung der Formel wäre noch folgendes zu erwähnen. Jedes chemische Element im Gaszustand wird aufgefaßt als Gemisch von einer endlichen Anzahl von Molekülgattungen, welche sämtlich Polymere eines einzigen Urstoffs vom Molekulargewicht  $M$  seien. Ein erstes Element enthält nur  $M$  und  $M_2$ , ein zweites  $M$ ,  $M_2$  und  $Mn_2$  usw. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes zeigt, daß die Verteilung auf die einzelnen Molekülgattungen  $M$ ,  $M_2$ ,  $M_4$  usw. dann eine tunlichst wahrscheinliche ist, wenn die relativen Vertretungskoeffizienten einander sämtlich gleich sind. Die Atomgewichte erscheinen dann als kinetische Mittelwerte ganz analog wie die Molekulargewichte partiell dissoziierter homogener Dämpfe (Jod, Schwefel usw.) und können sowohl ganze als gebrochene Zahlen sein. (Gegensatz gegen die Hypothesen von Prot und von J. J. Thomson).

Neuerdings ist es dem Vortragenden gelungen, mit Hilfe derselben molekulartheoretischen Grundannahmen, welche ihn zu der obigen Atomgewichtsformel geführt haben, auch eine Theorie der Emissionsspektren der chemischen Elemente zu geben. Sie enthält eine allgemeine Serienformel mit nur 2 spez. Konstanten, welche die bereits bekannten Formeln von Ritz, Kayser und Runge, sowie die Wasserstoffformel von Balmer als spezielle Fälle mit umfaßt. Sie verknüpft unter anderem die optischen Konstanten der Serien mit den Konstanten der Zustandsgleichung (van der Waals, Reingamen usw.). Z. B. läßt sich zeigen, daß solange die Formeln von Ritz oder Kayser und Runge gelten, das Gas sich bei konstantem Druck beim Erwärmen stärker ausdehnen muß als ein ideales, dagegen wenn die Balmerische Formel (Wasserstoff) gilt, umgekehrt das Gas sich schwächer ausdehnt als ein ideales. Beide Resultate der Theorie werden bekanntlich durch die Erfahrung ausnahmslos bestätigt.

Ferner werden zum erstenmal die Grundzüge einer Theorie der Bandenspektren sowie einer quantitativen Theorie der Verschiebung der Serienlinien durch Druck (Humphreys und Mohler) gegeben. Auch die von Kayser ursprünglich aufgestellten Gesetze für die Abnahme der Dublettbreite in den Hauptserien der Alkalien läßt sich nun präziser fassen. Aus der Dublettbreite der D-Linien (Hauptserie Na) ergibt sich die Dublettbreite des nächsten Gliedes zu  $0,55 \mu$ , während  $0,54 \mu$  gemessen wurden. So scheinen nunmehr zwei weitgetrennte Gebiete: Bauplan der Atomgewichtsskala und Theorie der Serienspektren, in engstem Zusammenhang.

**Hugo Kauffmann. Elektronentheorie und Valenzlehre.** (Z. physikal. Chem. **9**, 311—314 [1908].) Verf. legt in den Grundzügen, im Anschluß an die Abhandlung von J. Stark: „Energetik und

Chemie der Bandenspektren“<sup>1)</sup>, Anschauungen dar, zu welchen er durch seine Untersuchungen über die Fluoreszenz- und Lumineszenzerscheinungen und über den Zusammenhang von Farbe und chemischer Konstitution geführt wurde. Er zeigt beispielsweise, wie sich aus der Elektronentheorie die große Reaktionsfähigkeit der Doppel- und dreifachen Bindungen als einfache Folgerung ergibt. Die Teilbarkeit der Valenz erweist sich als unumgängliche Forderung der Elektronentheorie. Die Verkettung eines Elektrons mit mehr als zwei Atomen kann eine größere Beweglichkeit desselben zur Folge haben. Die vom Verf. vorgeschlagene Benzolformel, welche eine Übertragung der von Thiele entwickelten in die Elektronentheorie darstellt, entspricht dem chemischen Verhalten dieses Körpers besser als die von Stark aufgestellte. Verf. hat fluoreszierende Nitrokörper und Oxyazokörper dargestellt bzw. beobachtet, woraus er folgert, daß man diesen Gruppen nicht mehr die chinoiden Struktur zuerkennen dürfe. Bucky.

**R. W. Boyle. Absorbierung radioaktiver Ausstrahlungen.** (Trans. Amer. Electrochemical Soc., Albany, 30./4.—2./5. 1908; nach Electrochemical and Metallurgical Industry **6**, 228.)

Um festzustellen, wie weit die Ähnlichkeit zwischen radioaktiven Ausstrahlungen und gewöhnlichen Gasen geht, hat Verf. die Absorbierung radioaktiver Ausstrahlungen durch Holzkohle bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Von den dafür verwendeten Kohlearten erwies sich Cocosnußkohle am geeignetsten. Die Absorption wurde als eine Funktion der Temperatur bestimmt und zwar zwischen der Temperatur von festem Dioxid und ungefähr  $210^\circ$ , d. h. der ungefähren Temperatur, bei welcher Holzkohle zu oxydieren beginnt. Die meisten Versuche wurden mit Thoriumausstrahlungen ausgeführt. Dabei hat Verf. gefunden, daß in bezug auf die Absorbierung durch Cocosnußkohle radioaktive Ausstrahlungen und gewöhnliche Gase sich vollkommen gleich verhalten. D.

**M. A. Deblorne. Über die Radioaktivität.** (Bil. Soc. chim. [4] **3**, 1—XXXIX. 5./6. 1908.)

Der Verf. gibt eine recht eingehende Darstellung der Geschichte der Radioaktivität. Red.

## I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

**Wilhelm v. Genersich. Nachweis und Bestimmung von Borsäure, Salicylsäure und Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 209—225. 15./8. 1908. Budapest.)

**Borsäure.** Aus der unter Zusatz von Calcium- oder Magnesiumoxyd veraschten Substanz wird die Borsäure mit Salzsäure und warmem Wasser in einen 50 cem Kolben übergeführt und die abgekühlte Lösung auf 50 cem aufgefüllt. Ein aliquoter Teil davon wird gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach Zugabe von 10 cem 10%iger Mannitlösung mit alkoholischer Natronlauge titriert.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Chem. **9**, 85 (1908).

— **Salicylsäure.** Zur Bestimmung der Salicylsäure eignet sich am besten das Verfahren nach Freyer, wobei die Salicylsäure durch überschüssiges Brom in Tribromphenolbrom übergeführt und dies jodometrisch bestimmt wird. — **Benzoessäure.** Die mit einem leichtflüchtigen Extraktionsmittel ausgezogene Benzoessäure wird unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak verdampft, die rückständige wässrige Lösung des Ammoniumbenzoats mit verdünnter Bleiacetatlösung gefällt und das ausgewaschene Bleibenzoat gewogen.

C. Mai.

**A. Kickton und R. Murdfield. Über den praktischen Wert der Glykogenbestimmung zum Nachweise von Pferdefleisch.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 14, 501—511. Hamburg.)

Der Glykogengehalt des Pferdefleisches in den verschiedenen Körperteilen ist sehr verschieden. In ungesalzenem Pferdefleisch tritt bei zwölftägigem Lagern nach der Schlachtung kein erheblicher Rückgang im Glykogengehalt ein; ein wesentlicher Rückgang scheint erst bei vorgeschrittener Zersetzung des Fleisches einzutreten. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei gesalzenem Pferdefleisch. In die Lake scheint kein Glykogen überzugehen. Im Rindfleisch scheint der Rückgang im Glykogengehalt wesentlich schneller zu erfolgen, doch waren sowohl in ungesalzenem wie in gesalzenem Rindfleisch selbst nach längerer Aufbewahrung noch deutliche Glykogenmengen erkennbar. Ein geringerer Gehalt an Glykogen in gelagertem Fleisch gibt daher keinen Anhalt für das Vorliegen von Pferdefleisch. Durch Braten wird der Glykogengehalt des Fleisches nicht wesentlich verringert. Glykogenlösungen, die aus längere Zeit aufbewahrtem Rind- und Pferdefleisch erhalten wurden, geben mit Jodlösung Violett- bis Blaufärbung. Das Verfahren zur Trennung von Stärke und Glykogen nach B a u r und P o l e n s k e gibt zwar annähernde Werte, es bedarf aber noch weiterer Erfahrungen, wie es sich in der Praxis bewährt.

C. Mai.

**Verfahren zur Konservierung von Milch durch Entfernung des in ihr enthaltenen Sauerstoffs.** (Nr. 201 225. Kl. 53e. Vom 18./4. 1907 ab. A d o l f F l ü g g e in Hannover.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Konservierung von Milch durch Entfernung des in ihr enthaltenen Sauerstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffentziehung durch Zusatz einer geringen Menge von Eisencarbonat erfolgt. —

Die Wirkung beruht darauf, daß das kohlen-saure Eisen, besonders frisch gefällt, sich sofort unter Aufnahme von Sauerstoff und Abspaltung äquivalenter Menge Kohlensäure oxydiert. Die Eigenschaften der Milch werden durch den Zusatz in keiner Weise beeinflusst. Es genügt bereits ein Zusatz von etwa 0,02 g auf 1 l Milch; der Zusatz erfolgt vor dem Kochen. Das kohlen-saure Eisen wird zweckmäßig nach Patent 178 878<sup>1)</sup> dargestellt.

Kn.

**W. G. Withman und H. C. Sherman. Die Wirkung der Pasteurisation auf die Entwicklung von Ammoniak in Milch.** (J. Am. Chem. Soc. 30, 1288—1295. August [9./6.] 1908. Neu-York.)  
Der Ammoniakgehalt unpasteurisierter Milch steigt

gewöhnlich beim Stehen bei 10—20° besonders schnell in den beiden ersten Tagen, langsamer am 3. und 4. Tag, fällt etwas an den folgenden Tagen, um später wiederum zu steigen. Ein ähnliches geringes Fallen des Ammoniakgehaltes gegen Ende der ersten Woche wurde manchmal, aber nicht immer, bei Milch, die bei 65°, nie dagegen bei solcher, die bei 85° pasteurisiert worden war, beobachtet. Letztere zeigte vielmehr stets eine Zunahme des Ammoniakgehaltes. Beim Pasteurisieren werden also die Bakterien, die das Protein unter Ammoniakbildung angreifen, nicht vollständig zerstört, während die Bakterien oder Enzyme, die die Abnahme des Ammoniaks in Rohmilch verursachen, manchmal bei 65 und immer bei 85° zerstört werden. Die Bestimmung des Ammoniaks als Maßstab für die Zersetzung der Milchproteine erscheint besonders wertvoll in Proben, die bei hohen Temperaturen pasteurisiert wurden, und worin die Ammoniakbildung noch fortschreitet. In Proben, die bei niedriger Temperatur oder gar nicht pasteurisiert wurden, ist die Ammoniakbestimmung in sanitärer Hinsicht von geringerer Bedeutung, weil der Ammoniakgehalt zu einer bestimmten Zeit keinen Maßstab für die stattgehabte Protein-zersetzung bildet. Im allgemeinen bewirkt die Pasteurisation weniger eine Hemmung der Ammoniakbildung als eine solche der Säuerung und zwar besonders die Pasteurisation bei 85°. In solcher Milch zeigt sich oft ein gegenüber der entsprechenden Rohmilch beträchtlich erhöhter Ammoniakgehalt, bevor sie sauer wird. In pasteurisierter Milch entwickelt sich nach einiger Zeit stets widriger Fäulnisgeruch, was bei Rohmilch nie der Fall ist.

C. Mai.

**W. Percy Wilkinson und Ernst R. C. Peters. Eine neue Reaktion zur Unterscheidung von roher und erhitzter Milch, sowie zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 172—174. 1./8. 1908. Melbourne.)

Zu 10 ccm Milch fügt man 2 ccm einer etwa 4%igen alkoholischen Benzidinlösung, 2—3 Tropfen Essigsäure und 2 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung. Bei ungekochter Milch tritt sofort Blaufärbung ein, während Milch, die bis 78° oder höher erhitzt gewesen war, unverändert bleibt. Mischungen mit 15% roher Milch geben noch deutliche, mit 10% schwache Blaufärbung; 5% lassen sich nicht mehr nachweisen.

C. Mai.

**Benno Wagner. Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Eselmilch.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 174—175. 1./8. 1908. Bad Salzbrunn.)

Die Untersuchung der Milch einer Eselin während der Dauer einer Lactation ergab, daß der Gehalt an Eiweißstoffen und Milchzucker keine großen Schwankungen zeigt, daß dagegen der Fettgehalt von über 8% am Tage nach dem Abfohlen von 5 zu 5 Tagen auf 2,6%, 2,8% bis auf 1,55% nach 35 Tagen herabsinkt.

C. Mai.

**W. M. Doherty. Ein neues Verfahren zur Milchprüfung.** (Analyst 33, 273—275. Juli 1908.)  
Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß der Phosphorsäuregehalt der Milchase nur sehr geringen Schwankungen unterliegt. Nach Ansicht des Verf. kommt daher die Ableitung eines Wasserzusatzen zur Milch aus dem Phosphorsäuregehalt der Wirklichkeit näher, als die aus der fettfreien

<sup>1)</sup> S. d. Z. 21, 835 (1908).

**Trockenmasse.** Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die Asche von 10 ccm Milch in möglichst wenig verd. Salzsäure gelöst, mit 5 ccm Normal-Chlorcalciumlösung versetzt, aufgekocht, mit kohlensäurefreier Natronlauge bis zur Gelbfärbung von Methylorange versetzt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert. Jeder ccm davon zwischen den beiden Neutralisationspunkten entspricht 0,00355 g  $P_2O_5$ . Bei 30 untersuchten Milchproben lag der Phosphorsäuregehalt mit einer Ausnahme zwischen 0,2130 und 0,2231%, während die fettfreie Trockenmasse von 8,7—10,15 Prozent schwankte. *C. Mai.*

**J. F. Liverseege.** Die Berechnung der Milchfälschung. (J. Soc. Chem. Ind. **27**, 604—605. 30./6. 1908.)

Es wurden zwei Kurven zur Bestimmung der Verfälschung bei teilweise entrahmter und Magermilch berechnet. *C. Mai.*

**George F. Richmond und W. E. Musgrave.** Die Zusammensetzung von Horlicks Malzmilch. (Philippine J. Science **3**, 87—90. April 1908. Manila.)

Die Untersuchung von Horlicks Malzmilch hatte folgendes Ergebnis: Feuchtigkeit 4,03, Fett 8,18, Gesamtstickstoffsubstanz 16,64, lösliche Kohlenhydrate 64,47, unlösliche, stickstofffreie organische Substanz 2,6, Asche 4,08%. Das Fett kann darin nicht in der gewöhnlichen Weise durch einfaches Ausziehen bestimmt werden; es wird ein besonderes Verfahren dafür angegeben. *C. Mai.*

**Franz v. Fillinger.** Über das Verhalten von metallischem Aluminium in Berührung mit Milch, Wein und einigen Salzlösungen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 232—234. 15./8. 1908. Budapest.)

Es wurde festgestellt, daß metallisches Aluminium in Berührung mit Wein, Mineralwasser und Milch, auch wenn diese schon sauer geworden ist, hygienisch ganz unbedenklich ist. *C. Mai.*

**Heinrich Fincke.** Über den Samen von *Parkia africana* R. Br. und den daraus hergestellten Daua-Daua-Käse. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 511—520. Münster i. W.)

Die Samen von *Parkia africana* sind stärkefreie Leguminosensamen, die etwa 16% Fett und 29% Rohprotein enthalten. Das Fett ist schwach trocknend von weicher Beschaffenheit, mit geringem Gehalt an freien Fettsäuren. Es besitzt anscheinend nur geringe Neigung zum Ranzigwerden. Der daraus hergestellte Daua-Daua-Käse ist ein fett- und stickstoffreicher Leguminosenkäse von großer Haltbarkeit. Er enthält in der Trockensubstanz Ätherextrakt 42,88, Gesamtstickstoff 7,13, Rohfaser 4,09, freie Säure 2,1, Asche 3,3, Sand 1,57%. Der Wassergehalt der ursprünglichen Substanz beträgt 17,45%. *C. Mai.*

**Carlo Grimaldi.** Über den Einfluß der Konservierungsmittel auf die Reichert-Meißl-Zahl der Speisefette. (Chem.-Ztg. **32**, 794. 19./8. 1908. Verona.)

Der Zusatz von Benzoesäure zu Butter, Oleomargarin und Cocosfett erhöht deren Reichert-Meißl-Zahl proportional ihrer Menge. Die Erhöhung ist bei der gewöhnlich zu Konservierungszwecken zugefügten Menge nur sehr gering. Der Zusatz von Salicylsäure zu Oleomargarin und Cocosfett erhöht deren Reichert-Meißl-Zahl, aber in geringerem Maße als

die Benzoesäure, dagegen wird die Reichert-Meißl-Zahl der Butter durch Salicylsäure herabgesetzt, wenn diese in Mengen über 5%/<sub>100</sub> vorhanden ist. Ein Gemisch von Butter, Oleomargarin, Cocosfett und Benzoesäure in bestimmtem Verhältnis zeigt alle Konstanten der Butter. *C. Mai.*

**K. Fischer und W. Schellens.** Über den Wassergehalt des Schweinschmalzes und anderer Fette. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 161—165. 1./8. 1908. Bentheim.)

Das von Polenske (Arb. Kais. Gesundheitsamte **25**, 505 [1907]) wurde nachgeprüft und seine Brauchbarkeit bestätigt. Von 142 untersuchten Proben Schweinefett enthielt keine über 0,3% Wasser, nur drei Proben zeigten einen höheren Wassergehalt wie 0,15%, sodaß die von Polenske vorgeschlagene Grenzzahl von 0,3% Wasser sicherlich keine Härte bedeutet. Auf Talg kann das Verfahren dagegen nicht ohne weiteres übertragen werden, da sowohl Rinds- wie Hanmeltalg bei gleichem Wassergehalte zum Teil weit voneinander abweichende Trübungstemperaturen besitzen. *C. Mai.*

**D. Sidersky.** Tafel der hauptsächlichsten physikochemischen Konstanten der Fette. (Ann. Chim. anal. appl. **12**, 59—62.)

In der Tafel sind Dichte, Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette und der Fettsäuren, Brechungsindex, Verseifungszahl, Jodzahl, Reichert-Meißl-Zahl von 11 tierischen und 17 pflanzlichen Fetten und Ölen zusammengestellt. *C. Mai.*

**H. Matthes und E. Ackermann.** Über die unverseifbaren Bestandteile der Cocosbutter, sowie über ihren Nachweis in Mischungen mit Butter. (Berl. Berichte **41**, 2000—2001. 27./6. [10./6.] 1908. Jena.)

Es wurde festgestellt, daß sich im Cocosfett außer dem bekannten Phytosterin noch ein solches findet, das ähnliche Farbenreaktionen gibt, aber zwei Moleküle Brom addiert und ein schwerlösliches Acetattetrabromid bildet. Da Butter nur Cholesterin enthält und dieses kein Acetattetrabromid bildet, so erscheint auf diesem Wege ein Nachweis von Cocosfett in Butter ermöglicht. *C. Mai.*

**Paul Pollatschek.** Gelbgefärbte Cocosfette und Cocosfettpräparate. (Chem. Revue **15**, 49. 1./3. 1908.)

Verf. wendet sich gegen die Ansicht Fendlers, daß gelb gefärbtes Cocosfett, einerlei, ob es hart oder weich ist, als ein Fabrikat im Sinne des Margarinegesetzes anzusehen sei. Verf. ist der Meinung, Cocosbutter sollte im Handel stets genügend und richtig deklariert werden, dafür aber nicht unter das Margarinegesetz fallen. Er belegt seine Ansicht u. a. mit mehreren gerichtlichen Entscheidungen. *Salacker.*

**H. Wagner und J. Clement.** Zur Kenntnis des Baumwollsamens und des daraus gewonnenen Öles. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 145 bis 160. 1./8. 1908. Duisburg-Ruhrort.)

Die Ausführung der Reaktion nach Halphen in besonderen, durch Abbildung erläuterten Druckfläschchen ist der Arbeitsweise nach der alten Vorschrift vorzuziehen; die Färbungen erfolgen eben so scharf und eben so sicher, die Handhabung ist einfacher und die der amtlichen Vorschrift anhaftenden Unannehmlichkeiten werden vermieden.

Der Zusatz von Schwefelkohlenstofflösung und Amylalkohol zu 5 g Fett kann auf je 3 ccm ermäßigt werden. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einer Siededauer von 30 Minuten und deutlicher Rotfärbung bei einem Gehalte von mindestens 1% Baumwollsaamenöl. Der Ausfall der Reaktion in alten Ölen ist weniger von der Aufbewahrungszeit als vielmehr von der Art der Aufbewahrung abhängig. Der im Baumwollsaamenöl vorkommende schwefelhaltige Stoff ist nicht der Träger der Halphen'schen Reaktion. *C. Mai.*

**L. v. Liebermann. Nachweis von eiweißartigen Körpern mittels Formaldehyds.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 231. 15./8. 1908.)

Man versetzt etwa 5 ccm der zu prüfenden Lösung mit je einem Tropfen käuflicher Formalinlösung (40%) und einer sehr verdünnten Ferrichloridlösung und unterschichtet mit 5 ccm Schwefelsäure. Es entsteht ein violettblauer Ring, oder bei sehr wenig Eiweiß nach dem Durchschütteln eine rötlichviolette Flüssigkeit. Die Reaktion gelingt noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000. *C. Mai.*

**Franz v. Fillinger. Über den Nachweis von Formaldehyd.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 226.—231 15./8. 1908. Budapest.)

Es wurde festgestellt, daß die Reaktion nach *H e n r i* für Formaldehyd charakteristisch ist. Sie gelingt am besten, wenn man zu 100 ccm Lösung, die etwa 0,4—0,1% Eiweiß enthält, 10 Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung zusetzt und 5—10 ccm des Gemisches mit Schwefelsäure unterschichtet. Es entsteht dann ein violettblauer, bei geringen Formaldehydmengen rötlichvioletter Ring. *C. Mai.*

**L. Padé. Bestimmung des Schwefeldioxydes in den Nahrungsmitteln und besonders in den Gelatinen.** (Ann. Chim. anal. 13, 299—301. 15./8. 1908.)

20 g trockener Gelatine werden 12 Stunden mit 500 ccm Wasser in einem Literrundkolben stehen gelassen und dann aufs Dampfbad gesetzt. Der Kolbenhals trägt einem Stopfen mit 3 Bohrungen. Durch die erste geht ein bis zum Boden reichendes Rohr, das mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung steht. Die zweite enthält die mit einer Will'schen Röhre von 50 ccm in Verbindung stehende Ableitungsröhre. Die dritte trägt einen in die Flüssigkeit tauchenden Hahntrichter. Die Will'sche Röhre enthält 50 ccm einer Lösung von 5 g Jod und 7,5 Jodkalium im Liter Wasser. Man läßt zuerst 10 Minuten lang Kohlensäure in der Kälte durchgehen und erhitzt dann so, daß die Temperatur des Kolbeninhaltes 70° nicht übersteigt, während durch den Hahntrichter 25 ccm 10%iger Phosphorsäure zugesetzt werden. Nach 1 Stunde wird dann die entstandene Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt. *C. Mai.*

**Vamvakas. Das Nebelersche Reagens zur Erkennung der Gelatine.** (Ann. Chim. anal. appl. 12, 53—59.)

Beim Aufkochen einer Gelatinelösung mit einer Mischung gleicher Teile *N e b e l e r s* Reagens und Weinsäurelösung entsteht sofort ein bleigrauer Niederschlag. Mit Gummi, Dextrin, Sacharose, Saponaria- und Süßholzauszug entsteht die Reaktion nicht. Sie kann daher zum Nachweise der Gelatine in Lösungen dieser Stoffe dienen. *C. Mai.*

**Verfahren zur Abscheidung von Casein aus Magermilch unter gleichzeitiger Gewinnung von haltbarer Molke.** (Nr. 201 250. Kl. 53i. Vom 28./2. 1907 ab. Dr. Emilio Soncini in Mailand und Società di Esportazione Polenghi-Lombardo in Godogno, Ital.) Priorität vom 2./3. 1906 auf Grund der Anmeldung in Italien.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Abscheidung von Casein aus Magermilch unter gleichzeitiger Gewinnung von haltbarer Molke, dadurch gekennzeichnet, daß man die Magermilch mit gasförmiger oder wässriger schwefliger Säure behandelt. —

Die konservierende Wirkung der schwefligen Säure für Molke ist bekannt, jedoch ist diese Säure noch nicht zur Ausfällung der Eiweißstoffe aus Milch benutzt worden, welche dabei ebenfalls in haltbarem Zustande abgeschieden werden. *K n. Martin Renner. Beitrag zur Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle.* (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 16, 234—238. 15./8. 1908. Budapest.)

Die sehr weißen, glatt gemahlenen Mehle geben Kleber von geringerer Ausdehnungsfähigkeit als die höheren Nummern. Zwischen Menge und Ausdehnungsfähigkeit des Klebers besteht keine Beziehung. Bei Weizenmehlen, bei denen das Hauptgewicht nicht auf die weiße Farbe, sondern auf das Aufgehen des Teiges gelegt werden muß, leistet das v. *L i e b e r m a n n s c h e* Verfahren (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 4, 1009 [1901]) gute Dienste. Die mit seiner Hilfe erhaltenen Befunde entsprechen den Anforderungen der Praxis. Bei längerem Stehen erleiden die Mehle nachteilige Veränderungen. Ranziges Mehl gibt einen Kleber von geringerem Ausdehnungsvermögen, wie nicht ranziges. Die direkte Bestimmung des Volumens der gebackenen Kleberkugeln ist überflüssig; es genügt die einfache Ablesung der Steighöhe des Öles im v. *L i e b e r m a n n s c h e n* Apparate. *C. Mai.*

**Joh. Rühle. Über den Nachweis von Saponin.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 16, 165—171. 1./8. 1908. Stettin.)

Zum Nachweis von Saponin in Limonaden u. dgl. eignet sich am besten das Verfahren nach *B r u n n e r* (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 5, 1197—1198 [1902]). Die betr. Getränke sind nach dem Neutralisieren mit Magnesiumcarbonat auf 100 ccm zu bringen, mit 20 g Ammoniumsulfat zu versetzen und mit 9 ccm Phenol wiederholt auszuschütteln. Letzteres wird dann mit 50 ccm Wasser, 100 ccm Äther und 4 ccm Alkohol geschüttelt. Die wässrige Schicht wird darauf eingedunstet und der im Exsiccator getrocknete Rückstand je nach seinem Zustande entweder direkt oder nach Reinigung mit Aceton auf Saponin geprüft. Bei dextrinhaltigen Flüssigkeiten sind zunächst die Dextrine abzuscheiden. *C. Mai.*

**H. W. Cowles. Die Bestimmung von Äpfelsäure in Nahrungsmitteln.** (J. Am. Chem. Soc. 30, 1285—1288. August [2./5.] 1908. Hinsdale.)

Das Verfahren eignet sich zur Äpfelsäurebestimmung in Zucker, Sirup, Fruchtsäften, Fruchtessig usw. 6,7 g Zucker oder Sirup werden in 5 ccm Wasser gelöst, 2 ccm einer 10%igen Calciumacetatlösung und darauf 100 ccm 95%igen Alkohols zugesetzt

und die Mischung nach dem Umrühren bis zur klaren Abscheidung des Niederschlags aufs Wasserbad gestellt. Der Niederschlag wird darauf abfiltriert, mit etwa 75 ccm 85%igem Alkohol ausgewaschen, verascht, in überschüssiger  $1/_{10}$ -n. Salzsäure gelöst, bis zur Vertreibung der Kohlensäure erhitzt und die abgekühlte Lösung mit  $1/_{10}$ -n. Natronlauge zurücktitriert.  $1/_{10}$  der Anzahl ccm  $1/_{10}$ -n. Säure ergibt den Prozentgehalt an Äpfelsäure. *C. Mai.*

**A. Rosenstiel.** Untersuchungen über die Weinbereitung durch Gärung steriler Moste. (Chem. Ztg. 32, 814—815. 26./8. 1908.)

Die Untersuchungen beziehen sich auf die Feststellung der Umstände, unter denen Traubenmost ohne Zusatz von Chemikalien und ohne irgend welche Schädigung seiner Eigenschaften sterilisiert und darauf mit Reihfen vergoren werden kann. Die Sterilisation wurde bei 50—55° bei Luftabschluß und in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Es wurden im Jahre 1905 in sechs Monaten an einem Orte 20 000 hl Most verarbeitet; die Sterilisierapparate konnten in der Stunde 15—35 hl erhitzen. *C. Mai.*

**H. Astruc und J. Mahoux.** Untersuchungen über die natürliche freie Weinsäure und über die zugesetzte Weinsäure in den Naturweinen. (Bil. Soc. chim. France 4, 840—845. 20./8. 1908.)

Die offiziellen Verfahren zur Bestimmung der Gesamtweinsäure und des Weinstein im Wein liefern nur Annäherungswerte, die zu Irrtümern Anlaß geben können. Die Verfahren nach Pasteur, Reboul, Magnier de la Source usw. sind ihnen überlegen, soweit es sich um die Bestimmung der Gesamtweinsäure handelt. Es erscheint daher wissenschaftlich richtiger, die Bestimmung des Kaliums zu unterlassen und die freie Weinsäure nach dem Überschuß des durch Abdampfen mit Bromkalium erhaltenen Bitartrats zu berechnen. Es ist unmöglich, die natürliche und zugesetzte freie Weinsäure zu unterscheiden innerhalb ihrer natürlichen Grenzen. Falls die übrigen Untersuchungsbefunde dazu Anlaß geben, sollte nur mit größter Vorsicht auf einen künstlichen Weinsäurezusatz geschlossen werden. *C. Mai.*

**P. Grandmont.** Verfälschung des Pimentpulvers. (Ann. Chim. anal. 13, 304—307. 15./8. 1908. Alger.)

Die in Algier unter dem Namen Pimientina oder Neu-Piment verkauften Gewürze enthalten sehr wenig natürlichen Piment, viel Kleie und einen mit Hilfe von Öl einverleibten Farbstoff. Zur Erkennung wird eine Probe mit Benzin geschüttelt, und zu der abgessenen Lösung der gleiche Raumteil Schwefelsäure zugesetzt. Die Farbe geht dann beim Schütteln während einer halben Minute von Rot über Violett und Blau in Grün über. Schüttelt man dann mit 10 Teilen Wasser, so wird die Farbe bei natürlichem Piment gelblich und bei dem Kunstprodukt rosa. *C. Mai.*

**M. Pfeißner.** Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen im Wasser. (Arb. Kais. Gesundheitsamts 62, Sonderabdruck.)

Es wurden Darstellung und Eigenschaften von Bleioxyd, -hydroxyd, -carbonat, -sulfat und -chlorid untersucht und ihre Wasserlöslichkeit durch Leit-

fähigkeitsbestimmung ermittelt. Alkalien und Barytlauge fällen aus Bleisalzen in der Wärme Bleioxyd, in der Kälte dessen Hydrate. Bleioxyd bildet graugelbe, metallisch glänzende Schuppen, die ein grünlichgelbes Pulver liefern. Das gleiche grünlichgelbe Bleioxyd bildet sich bei der Einwirkung sehr sauerstoffreichen Wassers auf Blei, während mit sauerstoffärmerem Wasser Hydrate des Bleioxydes entstehen. Die Löslichkeit des Bleioxydes nimmt mit steigender Hydratisierung zu. Die Löslichkeit der genannten Bleisalze beträgt — Millimole Pb im Liter — für Bleioxyd 0,31, -hydroxyd 0,45, -carbonat 0,0002, -sulfat 0,126, -chlorid 33,6. Die Löslichkeit der basischen Salze ist durchwegs geringer, als die der neutralen Salze. *C. Mai.*

## II. 1. Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

**M. C. Schuyten.** Über Schwefelwasserstoff-, Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklungsapparate. (Apparatenkunde 3, 233—236, 257—260, 281 bis 289. 15./5., 1./6., 15./6. 1908.)

Der Verf. will eine systematische Zusammenstellung der bisher konstruierten Apparate für Entwicklung von  $H_2S$ ,  $CO_2$  und  $H$  geben. Er hofft, durch eine literarische und möglichst kritische Übersicht neue Gedanken zur Herstellung möglichst vollkommener Apparate anzuregen und zu verhüten, daß aus Unkenntnis vermeintlich neue Apparate erfunden werden, die längst konstruiert sind. Die Grundlage, auf der sich seine Arbeit aufbaut, ist die denkbar breiteste. Er hat aus der Literatur herbeigezogen, was sich irgend herbeiziehen ließ, und versäumt nicht, überall seine Quellen namhaft zu machen. In systematischer Hinsicht führt er alle Apparate auf folgende vier Typen zurück:

1. Apparate, in welchen die Säure zur festen Substanz von unten nach oben gelangt und so diese angreift (Berührungsvorfahren).

2. Die feste Substanz ist nach unten verschiebbar (Eintauchverfahren).

3. Die Säure tropft auf die zu zerlegende Substanz (Tropfverfahren).

4. Der Apparat tritt durch Drehen in Wirkung (Drehverfahren). *Bl.*

**O. K. Schmatolla.** Fabrikfilter und Kontrollgläser. (Chem.-Ztg. 32, 758. 8./8. 1908.)

Die Fabrikfilter (D. R. G. M.) werden in zwei Größen geliefert, zu 40 und 50 cm Durchmesser. Der Filtriertrichter hat nur einen kurzen Stutzen, an welchem ein Gummischlauch befestigt werden kann, um das Filtrat weiter fortzuleiten. Bei richtigem Einsetzen des Filters kann kein Reißen stattfinden. — Das Kontrollgläser wird mit dem Ausflußstutzen des Trichters verbunden; die Flüssigkeit gelangt darin in ein kleines Sammelbecken, ehe sie weiter geleitet wird. Dadurch kann man Klarheit, Farbe und Schnelligkeit der Filtration in jedem Augenblicke, ohne unterbrechen zu müssen, kontrollieren. *Bucky.*

**Dr. phil. H. Eisenlohr-Freiburg i. B. und Chefingenieur H. Busch-Cannstadt i. W.** Filterpressen. (Z. f. App.-Kunde 2, 89—97.)

Während die periodisch arbeitenden Kammer- und

Rahmenpressen alten Systems mancherlei Verbesserungen erfahren haben, waren die selbsttätig arbeitenden, kontinuierlichen bislang zurückgeblieben und erst die *Wernicke*sche Konstruktion stellt einen wirklichen Fortschritt in dieser Richtung dar. Diese Filterpresse arbeitet und entleert völlig selbsttätig und besteht aus einem in einem Gestell gelagerten und um die horizontale Achse drehbaren vieleckigen Gehäuse, das am Umfang gleichmäßig mit Kammern besetzt ist. Diese Kammern sind verschließbar durch nach außen schlagende Deckel, welche einen mit cannellierter, mit Filtertuch belegter Preßplatte versehen sind, ebenso wie der Kammerboden, der aber mittels Hebel kolbenartig vorgeschoben werden kann. Die Speisung erfolgt durch die hohle Achse und von derselben strahlenförmig ausgehende Kanäle, während die Brühen durch ähnliche Kanäle auf der anderen Gehäuseseite zur Achse geführt und durch dieselbe abgeleitet bzw. abgesaugt werden. Durch die Rotation des Gehäuses werden die Kammern in regelmäßigem Wechsel an dem aufsteigenden Seile geschlossen, dann gefüllt und abgepreßt bzw. abgesaugt, auf der absteigenden Seite nach erfolgter Entriegelung geöffnet, indem der Deckel zurückfällt, bis endlich an tiefster Stelle der Kuchen vom Kammerboden vorgedrückt und ausgeworfen wird, worauf das Spiel von neuem beginnt. Zur selbsttätigen Ausübung dieser verschiedenen Funktionen in der genannten Aufeinanderfolge sind geeignete Mechanismen am Gehäuse bzw. an den dasselbe einschließenden Seitenwangen, an welchen auch Lagerung und Antrieb angebracht sind, vorhanden, so daß der Betrieb ununterbrochen und selbsttätig vor sich geht. Der Artikel enthält genaue Beschreibung nebst Abbildungen. Die Einrichtung ist patentiert.

*Fw.*

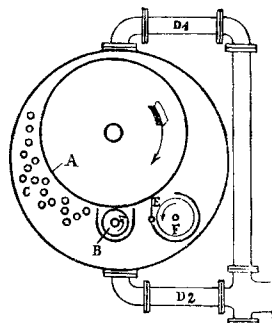
**P. Naumann. Trocknung von Flüssigkeiten und die neuesten Erfahrungen auf diesem Gebiete.** (Z. f. chem. Apparatenk. 2, 257.)

Anknüpfend an einen Aufsatz von *O. Marr* (Technische Rundschau 1906, Nr. 47 u. 48) betont Verf., daß die bisherigen Versuche zur Trocknung mittels rotierender Trommeln im Vakuum noch zu keinem einwandfreien Resultat geführt haben. Erst die neueren Patentanmeldungen von *Kunick* scheinen Aussicht auf wirklichen Erfolg zu haben. Hierbei handelt es sich:

1. um eine Walzentrockenanlage mit Kondensationsvorrichtung für den Wrasen,
2. um eine Abschabevorrichtung an Trockentrommeln,
3. um eine ununterbrochen wirkende Entleerungs- oder Zuführungsvorrichtung an Vakuumtrocknern oder Eindickungsapparaten.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, besteht der Apparat aus einem runden Vakuumschrank, in welchem eine Trockentrommel *A* eingebaut ist. Unterhalb der letzteren rotiert eine Auftragwalze *B*, welche der Trockentrommel das zu trocknende Gut aus einem Behälter zuführt und es in dünner Schicht auf sie aufträgt. Die Trommel wird entsprechend der für das zu trocknende Gut zulässigen Temperatur entweder mit direktem Dampf, Abdampf oder Vakuumdampf beheizt, sie befindet sich in Drehung und führt das aufgetragene Gut an einem über die ganze Länge der Trommel reichenden Kühlröhren-

system *C* vorbei, welches den Zweck hat, die sich durch die Verdampfung des Wassers bildenden Dämpfe zu einem großen Teil möglichst rasch und intensiv niederzuschlagen, während der übrige Teil durch die Absaugeröhre *D<sub>1</sub>* und *D<sub>2</sub>* mittels der Luftpumpe in einen Einspritzkondensator gesaugt wird. An der Trockentrommel ist ferner eine Abschabevorrichtung *E* angeordnet, welche aus einem Messer besteht und das Produkt von der ganzen Breite der Walze in der vorhandenen dünnen, trockenen Schicht entfernt, so daß diese ein dünnes, fortlaufendes Blatt bildet. Das getrocknete Gut fällt nun in eine doppelwandige Mulde *F*, welche, um ein Niederschlagen des im Apparat entstehenden Wassers



auf den Wandungen zu verhindern, durch das aus der Trockentrommel kommende Kondenswasser geheizt wird. In dieser Mulde gelangt das Produkt mittels einer Schnecke nach dem einen Ende und alsdann in die Entleerungsvorrichtung, die äußerst sinnreich konstruiert ist und trotz der kontinuierlichen Arbeit jede Schwankung des Vakuums im Apparat vermeidet. Zum Schluß legt Verf. den Wert der Vakuumentrommeltrocknung gegenüber den noch gebräuchlichen Vakuumtrockenschränken dar und spricht die Behauptung aus, daß einem technisch vollkommen durchgebildeten Vakuumtrockentrommelapparat eine große Zukunft in der chemischen Industrie blüht, und daß durch ihn alle anderen Trocknungsarten mit der Zeit verdrängt werden.

*Liesche.*

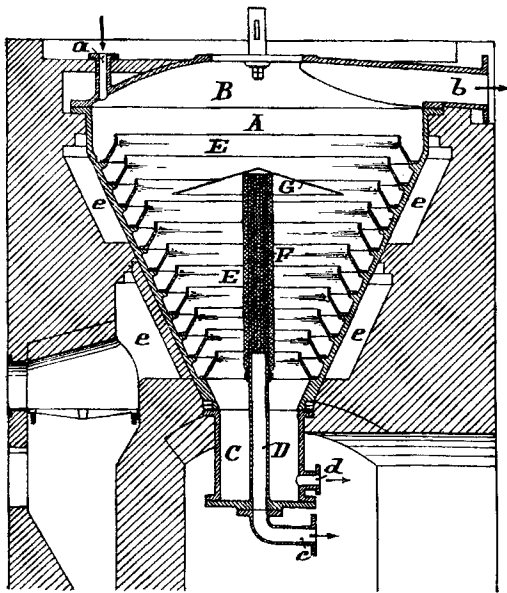
**Stetig arbeitender Destillationsapparat mit direkter Befeuerung und Tassen an den inneren Wänden für die zu destillierende Flüssigkeit.** (Nr. 201 372. Kl. 12r. Vom 28./4. 1907 ab. Eugen Wernicke in Granschütz, Kr. Weißenfels.)

**Patentansprüche:** 1. Stetig arbeitender Destillationsapparat mit direkter Befeuerung und Tassen an den inneren Wänden für die zu destillierende Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfraum umgekehrt kegelförmig gestaltet ist, so daß die Flüssigkeitsschicht in den einzelnen Tassen von oben nach unten abnimmt.

2. Apparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tassen durch auswechselbare Ringe gebildet sind.

3. Apparat nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar im Apparat in verschiedener Höhe Abzugseinrichtungen angeschlossen sind, zum Zweck, die Dämpfe von verschiedenem spezifischen Gewicht bereits unmittelbar aus dem Verdampfapparat getrennt abzuführen. —

Bisher hat man in der Erdöl- und Steinkohlenteerindustrie schmiedeeiserne Gefäße trotz der häufig notwendigen Reparaturen zur Destillation benutzt, in der Braunkohlenteerdestillation da-



gegen gußeiserne. Diese Abweichung beruht auf der Verschiedenheit der Rohstoffe, weil man bei großen Mengen minderwertigen Rückstandes große Destillierkessel anwenden muß, dagegen, wenn die Mengen des Destillats überwiegen, kleine Apparate anwenden kann. Die Vorrichtung gemäß vorliegender Erfindung läßt sich dagegen in beiden Arten von Betrieben anwenden, weil die Art des Betriebes geändert werden kann, und kann aus Gußeisen hergestellt werden. *Kn.*

**Vakuumdestillationsapparat.** (Nr. 200 928. Kl. 12a.)

Vom 27./3. 1906 ab. Jules Robert in Paris.)

*Patentanspruch:* Vakuumdestillationsapparat, dadurch gekennzeichnet, daß der Abschluß des Destilliergefäßes und des Kühlers durch Glaskugeln gebildet wird, die durch ein geneigtes Glasrohr verbunden sind, sowie ferner durch die Anordnung eines Mehrweghahnes am unteren Ende des Kühlers, der mit einer zylindrischen, durchgehenden und einer rechtwinklig dazu angeordneten Zweigbohrung, sowie mit einem winkligen Ausschnitt versehen ist. — (S. nebenst. Fig.)

Der Apparat gestattet eine sehr vielseitige Benutzung, ist einfach und stabil und kann leicht bedient werden. Besonders wichtig ist die Anordnung des Verteilungshahnes 1, der gestattet, alle Arbeitsphasen, die im Laufe des Betriebs erforderlich werden, schnellstens auszuführen. In den Zeichnungen zur Patentschrift sind sechs Stellungen des Hahns wiedergegeben. *W.*

**Stegmann. Dampfheizung und Kondenswasserrückspeisung.** (Z. f. Dampfk. Betr. 31, 39 [1908].)

Nach Darlegung allgemeiner diesbezüglichen Gesichtspunkte geht Verf. spezieller ein auf die Konstruktion eines Kondenswasserrück-

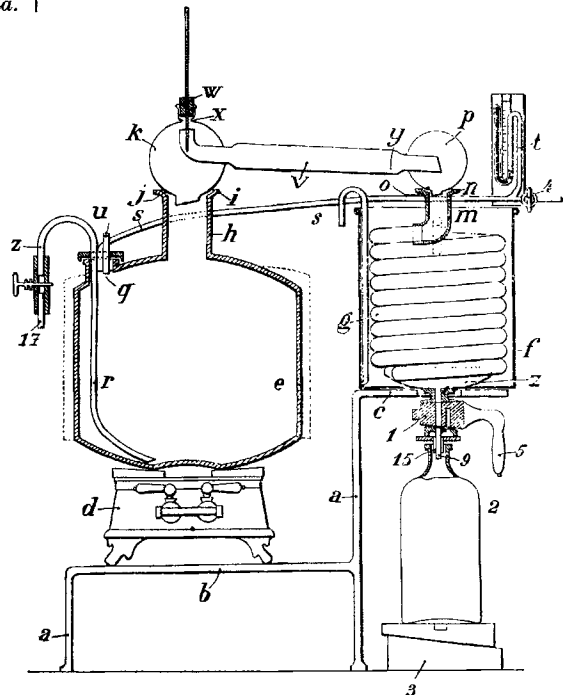
speisers der Apparatebauanstalt H. Stegmann in Nürnberg, desgleichen auf die Konstruktion einer an einen Heizkörper und einen Kochkessel angeschlossenen Kondenswasserrückführungsanlage, sowie einer Kesselspeise- und Kondenswasserrückführungsanlage. *—g.*

**P. Bretschneider. Unfall an einem Dieselmotor.** (Z. f. Dampfk. Betr. 31, 63 [1908].)

Beim Anlassen eines 300 PS-Motors in Wiener-Neustadt wurde im Januar d. J. in dem sehr kalten Maschinenraum das Einsaugeventil des mittleren Zylinders mit großer Gewalt und schußartiger Detonation herausgeschleudert. Die Ursache dieses bei einem Dieselmotor wohl zum erstenmal beobachteten Vorgangs dürfte darin zu suchen sein, daß das Anlaßventil infolge der im Maschinenraum herrschenden Kälte stecken blieb, und während des Kompressionshubes noch Preßluft aus dem Anlaßgefäß in den Zylinder einströmte, wodurch eine außerordentlich hohe Kompression im Zylinder erzeugt wurde. Es sei darum besonders darauf zu achten, daß vor Inbetriebsetzung des Motors die Ventile durch öfteres Hin- und Herbewegen auf ihr verlässliches Funktionieren geprüft werden, und daß die Stopfbüchse des Anlaßventils am Zylinderdeckel nicht allzu fest angezogen ist. *—g.*

**G. Brandau. Deformierung von Wellrohren mit gewölbten Böden.** (Z. f. Dampfk. Betr. 31, 29 [1908].)

Verf. beschreibt unter Hinweis auf frühere Mitteilungen von Knaudt und Cario einige beobachtete Fälle derartiger Deformierungen und gelangt zu dem Schluß, daß schon die Überhitzung eines kleinen Teils des Flammrohres genügen kann, um eine Deformation des gesamten Flammrohres herbeizuführen. Von wesentlichem Einfluß auf die Größe der Deformation seien auch die Festigkeitsverhältnisse des Flammrohres die Lage der Vernie-



Figur zu D. R. P. 200 928.



tungen und der durch die Überhitzung betroffenen Teile zu denselben.

—g.

**Brandsichere Grubenlokomotiven.** (Z. f. Dampfkr. Betr. 31, 92 [1908].)

Nach Hinweisen auf eine Abhandlung von Beiling (Glückauf 1907, 89), in welcher auf die Gefährlichkeit von Benzinlokomotiven und die Mittel zur Vermeidung der Brandgefahren im allgemeinen aufmerksam gemacht wird, finden an der Hand von Detailzeichnungen einige Konstruktionen von Grubenlokomotiven der Motorenfabrik Oberursel A.-G. Besprechung, welche als brandsicher gelten können. Der Brennstoffbehälter ist nicht abnehmbar, sondern fest an die Lokomotive montiert; er ist ferner gegen äußere Beschädigungen sowohl durch das Schwungrad als auch durch den kräftigen Blechmantel der Lokomotive geschützt. Die zum Einfüllen des Benzins bzw. Rohbenzols dienende Öffnung ist auf der Oberseite des Brennstoffbehälters angebracht und mit Schraubenverschluß versehen. Der Transport des flüssigen Brennstoffs vom Tage in die Grube erfolgt durch einen Tankwagen von 255 l Inhalt, welches Quantum dem Bedarfe für 16 Lokomotivschichten entspricht. Das Umfüllen des Benzins bzw. Rohbenzols aus dem Tankwagen in den Behälter der Lokomotive erfolgt in der bekannten Weise mittels flüssiger Kohlensäure.

—g.

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

**Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite.** (Nr. 200 291. Kl. 12i. Vom 16./11. 1906 ab. [B.] Zusatz zum Patente 171 991 vom 2./4. 1905<sup>1)</sup>.)

*Patentansprüche:* 1. Abänderung des Verfahrens des Patents 171 991 zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite aus wasserhaltigen Hydrosulfiten durch Erhitzen derselben bei Gegenwart von Mutterlauge oder anderen Salzlösungen, darin bestehend, daß man Natriumhydrosulfit in Form von Hydratpreßkuchen oder Hydratbrei oder in Form von Lösung in kleinen Mengen kontinuierlich auf eine über die Verdampfungstemperatur des Wassers erhitzte Heizfläche aufbringt und dabei durch kurzes Erhitzen das Wasser möglichst rasch zur Verdampfung bringt, und zwar ohne oder mit Anwendung von vermindertem Druck.

2. Ausführungsform des unter Anspruch 1 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, daß man kohlehydrathaltige Hydrosulfite zur Anwendung bringt. —

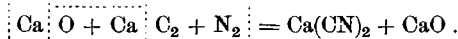
Die kurze Erhitzung auf hohe Temperatur und sehr rasches Trocknen ist weniger gefährlich für das Hydrosulfit als lange Erhitzung auf niedrige Temperatur. Die plötzliche Erhitzung wird durch Aufbringen auf geheizte Platten, Zylinder o. dgl. bewirkt, wobei das Wasser schnell verdampft. Man kann sogar an offener Luft arbeiten, wenn es auch vorteilhaft ist, die Luft auszuschließen. Die Zusätze nach Anspruch 2 haben den Zweck, das trockene Hydrosulfitpulver vor der Lufteinwirkung zu schützen.

Kn.

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 975 (1907).

**Kühling.** Über die aus Erdalkalicarbonaten, Kohle und Stickstoff entstandenen Produkte. (Berl. Berichte 40, 310.)

Die Versuche des Verf. zeigen deutlich, daß die Tendenz zur Stickstoffaufnahme vom Bariumcarbonat über Strontium zu Calciumcarbonat scharf abfällt. In Übereinstimmung mit sonstigen Literaturangaben bildet Calciumcarbonat vorzugsweise Cyanid, das calciumhaltige Gemenge besonders Cyanidsalz; das Strontiumcarbonat-Kohlegemisch nimmt eine vermittelnde Stellung ein. Zusätze der entsprechenden Chloride erleichtern die Stickstoffaufnahme. Bei Barium sinkt aber bei Abwesenheit größerer Mengen (30% Chlorid) die Prozentzahl des aufgenommenen Stickstoffs wieder. Beladen des Stickstoffs mit Wasserdampf erhöht die zur Einleitung der Reaktion erforderliche Temperatur und verringert die Ausbeute. Nach Frank-Caro begünstigt Wasser die Reaktion zwischen Calciumcarbid und Stickstoff, was von ihnen durch intermediäre Bildung von Calciumoxyd erklärt wird. Nach Verf. handelt es sich hier sehr wahrscheinlich um einen komplexen Prozeß. Das primär entstandene Calciumoxyd reagiert mit noch vorhandenem Carbid und Stickstoff im Sinne der Gleichung



Das neugebildete CaO reagiert dann wiederum ebenso.

Herrmann.

**C. Neuberg und B. Rewald.** Über Kolloide und gelatinöse Verbindungen der Erdalkalien. (Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 2, 321, 354 [1908].)

Verf. ist es gelungen, die Sulfate, Phosphate und Oxalate der Erdalkalien in gelatinösem Zustande zu erhalten, indem sie die Oxyde in Methylalkohol lösen und die Lösung mit den betreffenden Säuren versetzen. Die kolloiden Kohlensäureverbindungen, mit Ausnahme der Strontiumverbindung, sind in Methylalkohol löslich. Die Lösungen bleiben bei Zusatz von Benzol, Toluol, Chloroform, Äther klar; vielleicht handelt es sich hier um esterartige Verbindungen.

Kaseltz.

**E. Wedekind und St. Fetzer.** Über Chromborid. (Berl. Berichte 40, 297.)

Verf. stampfen auf dem Boden eines hessischen Tiegels mit Corundfütterung 5,5 g amorphes Bor fest, schichten 60 g Chromthermit und 40 g von letzterem, mit flüssiger Luft angerührt, darüber. Die obere Schicht wird noch mit einem Gemenge von Bariumsuperoxyd und Aluminium durchmischt und mit einer Zündkirsche die Reaktion eingeleitet. Der gebildete Regulus wurde im Stahlmörser zerkleinert und mit HCl, HNO<sub>3</sub> und Königswasser behandelt. Es hinterbleibt ein silberweißes, kristallinisches Pulver von erstaunlicher Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Reagenzien. Der Aufschluß gelang schließlich durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Silbertiegel unter Bildung von Chromat und Borat. Die Analyse ergab nahezu die Zusammensetzung CrB. Die Dichte bei 17° beträgt 5,4, die Härte fast 8. Der Körper besitzt schwach ferromagnetische Eigenschaften.

Herrmann.

**Hart.** Natürliches Eisenhydroxydul. (Chem.-Ztg. 33, 746. 5./8. 1908.)

In den miocänen Tonlagern bei Cuxhaven werden vielfach steinartige Knollen gefunden, die neben 12,55% Tonsubstanz 43,68% FeO, 0,42% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 27,71% H<sub>2</sub>O enthalten; außerdem Calcium- und Magnesiumcarbonat und wenig Schwefelsäure. Aus der Analyse schließt Verf. auf ein verunreinigtes Eisenoxydhydrat: FeO + 2H<sub>2</sub>O.

*Kaselitz.*

**Reinigungsmasse zur Entfernung von Arsenwasserstoff aus rohem Wasserstoffgas.** (Chem. Ind. 29, 405—406.)

Der seitens der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie für die Erfindung einer Reinigungsmasse zur Entfernung des Arsenwasserstoffs aus rohem Wasserstoffgas ausgesetzte Preis ist dem Chemiker O. Wentzki-Frankfurt a. M. für folgendes Verfahren zugesprochen worden:

„Um das Arsen aus dem Wasserstoff zu entfernen, wird das arsenhaltige Gas durch einen Zylinder geleitet, welcher mit einem Gemisch von zwei Teilen trockenem Chlorkalk und einem Teil feuchten Sandes oder eines ähnlichen indifferenten Körpers gefüllt ist. Man läßt dabei das Gas von unten in den vertikal gestellten Zylinder eintreten. Zweckmäßig ist es, auf den Boden des Zylinders ein engmaschiges Drahtnetz zu legen. Die Dimensionen des Zylinders sind der Menge des entwickelten Wasserstoffes entsprechend zu nehmen, und zwar derart, daß der Inhalt des Zylinders etwa ein Drittel des Wasserstoffentwicklungsgefäßes beträgt.“

Diese Masse entspricht im wesentlichen den von der Berufsgenossenschaft gestellten Bedingungen.

**R. Schenk und V. Falcke.** Über das Wasserstoffpersulfid. (Berl. Berichte 41, 2600. 25./7. 1908.)

Zu einer unter Luftabschluß mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 112 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser wurden weitere 112 g Kaliumhydroxyd und unter Erwärmen 150 g Schwefel gegeben. Nach vollkommener Lösung wurde schnell filtriert, gekühlt und in 2 l reine konzentrierte Salzsäure gegossen. Das sich abscheidende Öl wurde im Vakuum destilliert, wodurch ein farbloses, stark lichtbrechendes Produkt vom spez. Gew. 1,56—1,61 erhalten wurde. Die sehr labile Verbindung stellt ein Wasserstofftrisulfid, H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, dar.

*Kaselitz.*

**G. Gianoli.** Über die Anwendung von Schwefelmineralien für die Darstellung von Schwefelsäure (Annali Soc. chimica di Milano 1908, 104.)

Prof. Oddo hat auf die Möglichkeit, in der Fabrikation der Schwefelsäure sizilianisches Schwefelmineral an Stelle von Schwefelkiesen anzuwenden, hingewiesen. Prof. Gianoli bemerkt hierzu, daß diese Anwendung von Schwefelmineral keinesfalls eine Neuheit sei; in Italien waren bis vor einigen Jahren manche Fabriken in Betrieb, welche ausschließlich Schwefel aus Sizilien verwandten. Wenn diese weiterhin davon absahen, so lag der Grund im niedrigeren Preise der Kiese. Prof. Oddo müßte also vor allem diesen Grund aus dem Wege räumen. Gianoli glaubt nicht, daß ihm dies gelungen ist. Schwefelmineral, meint er, könne für die Schwefelsäurefabrikation nur dann mit den Kiesen in Wettbewerb treten, wenn es wenigstens 50% S enthält, und die Transportkosten bedeutend vermindert werden.

*Bolis.*

## II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.

**A. Komarowsky.** Schnelle Schwefelbestimmung in Kohlen (abgeändert nach O. Brunck). (Chem.-Ztg. 32, 770. 12./8. 1908.)

Nach der Methode von O. Brunck wird Kohle gemischt mit Kobaltoxyd und calc. Soda im Sauerstoffstrom verbrannt und die erhaltene Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. Verf. hat nun gefunden, daß bei der Bestimmung der nach Brunck erhaltenen Schwefelsäure die von ihm vorgeschlagene Chromatmethode<sup>1)</sup> gute Dienste leistet, und hat die Brunck'sche Methode demgemäß modifiziert.

*Kaselitz.*

**Dickenson Gair.** Bestimmung von Naphtalin in Leuchtgas. (J. gaslight. 57, 249.)

Verf. gründet die Naphtalinbestimmung im Gas auf das bekannte Verfahren, Naphtalin mittels Pikrinsäure auszufällen, absorbiert es aber vor der Ausfällung durch ein Lösungsmittel, in diesem Falle Essigsäure vom spez. Gew. 1,044 (= ca. 32%ig) durch 350 ccm der Säure werden in Woulffschen Flaschen 80—160 l Gas geleitet, etwa 30 l in der Stunde. Ist das Gas ammoniakhaltig, so schaltet man ein Gefäß mit Oxalsäurelösung vor, die auf ca. 80° erwärmt wird. Nach der Flasche mit Essigsäure folgt noch eine kleinere mit Pikrinsäurelösung. Besitzt das Gas nicht genug Druck, so saugt man es durch die Absorptionsgefäße. Die Essigsäure der Woulffschen Flaschen wird schließlich vereinigt und mit 300 ccm konz. Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich reines Naphtalinpikrat ausscheidet, das auf einem Filter gesammelt und im Vakuum in einem warmen Raum getrocknet und dann gewogen wird. Die Kontrollversuche zeigen gute Übereinstimmung.

*Graef.*

**Verfahren zur raschen Bestimmung des spezifischen Staubgehalts von technischen Gasen.** (Nr. 201 789. Kl. 42l. Vom 5./12. 1907 ab. Dr. Martin Hahn in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur raschen Bestimmung des spezifischen Staubgehalts von technischen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Gases durch ein Filter aus Kollodiumwolle o. dgl. geleitet und dieses in einer Lösungsflüssigkeit zur Auflösung gebracht wird, so daß der im Filter abgesetzte Staub in die Lösung übergeht und dieselbe trübt, und daß endlich der Grad der Trübung und damit der spezifische Staubgehalt des Gases direkt durch den optischen Vergleich der Lösung mit gesetzmäßig abgestuften Einheitslösungen von bekanntem Staubgehalt oder durch photometrische Messung der Lichtdurchlässigkeit bestimmt wird. —

Bei den bisherigen Verfahren hat man aus bestimmten Gasmengen durch Waschflaschen und trockene Filter den Staub aufgefangen und nach Eindampfen der Absorptionsflüssigkeit und Trocknung des Filters den Staub gewogen. Dieses Verfahren ist zwar zuverlässig aber sehr zeitraubend, während das vorliegende Verfahren sich schnell ausführen läßt.

*Kn.*

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 31, 498 (1907).

**M. Crehant. Zur Bekämpfung der Schlagwetter und des Kohlenoxydgases in den Gruben.** (Bll. soc. d'encour. 1908, 800.)

Verf. führt in einem Vortrage sein Grisoumeter vor, mit dem er den Gehalt von Methan im Grubengas bestimmt. Das Verfahren beruht darauf, das Gas in Anwesenheit von genügend Sauerstoff an einem glühenden Platindraht vorbeizuführen und das Methan zu verbrennen. Die entstandene Kohlensäure wird mit Kalilauge absorbiert. Ein Drittel der bei der Verbrennung und Absorption gefundenen Kontraktion entspricht dem Methangehalt. Die vollständige Verbrennung des Methans erfordert jedoch ein so oftmaliges Vorbeiführen des Gases an dem glühenden Platindraht, daß die Methode sehr zeitraubend ist. Schneller und gleich sicher arbeitet man, wenn dem zu untersuchenden Gas etwas Knallgas beigemischt wird. Ferner zeigt Verf. die Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Zusammensetzung der dem Blut von Säugetieren entzogenen Gase. Während 100 ccm arterielles Blut im Vakuum 23,2 ccm O abgaben, sinkt der Betrag auf 4,5 ccm, wenn das Versuchstier 16 Minuten in einer Atmosphäre geatmet hat, die 1% Kohlenoxyd enthält; dafür gibt dann die gleiche Menge Blut im Vakuum 19,1 ccm Kohlenoxyd ab; dadurch, daß man die Atmosphäre durch reinen O ersetzt, geht der Sauerstoffgehalt des Blutes wieder auf seinen normalen Wert herauf, und der des CO sinkt entsprechend. Es ist dadurch ein Fingerzeig gegeben, welches Gegenmittel man bei Vergiftung durch Kohlenoxyd anwenden soll, nämlich die Einatmung von reinem Sauerstoff. *Graefe.*

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

**Verfahren zur Herstellung eines Nitroderivats der Cellulose.** (Amerik. Patent Nr. 879 871. Vom 17./8. 1905 ab. Bernhard Herstein in Bayonne.)

Herstellung einer strukturlosen Nitrocellulose mit 4,5% Stickstoffgehalt, darin bestehend, daß man Cellulose in einem Säuregemisch von 63% Schwefelsäure, 10% Salpetersäure und 27% Wasser nitrirt. Die Nitrierung soll derartig erfolgen, daß man die Cellulose etwa 5 Minuten lang bei 20° in dieser Säuremischung beläßt, dann mit Wasser auswäscht und trocknet. Das Nitroprodukt ist in Äther, Alkohol, Aceton usw. unlöslich, geht aber bei der Behandlung mit Ätzalkali in eine plastische, transparente Masse über, die in beliebiger Weise geformt und durch Behandlung mit Säuren gehärtet werden kann. *Cl.*

**Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart von Mineralsäuren.** (Nr. 201 233. Kl. 12o. Vom 13./2. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart von Mineralsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von flüchtigen einbasischen Mineral-

säuren oder deren Gemischen unter Erwärmen durchführt. —

Bei dem Verfahren findet eine zerstörende Nachwirkung durch die Säuren ebensowenig statt, wie bei der Acetylierung von Cellulose durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sulfinsäuren (Patent 180 667), während bei den bisher benutzten mehrbasischen und schwerflüchtigen Säuren (Schwefelsäure und Phosphorsäure) die beim Verdunsten der Acetatlösungen gebildeten Häute durch die zurückbleibende Säure allmählich zerstört wurden. Von der Behandlung der Cellulose mit Salzsäuregas gesättigtem Essigsäureanhydrid (Wiener Monatshefte 26, 1459 ff. [1905]) ist das Verfahren verschieden, weil sich bei dem älteren Verfahren Chloracetyl-derivate bilden, während bei dem vorliegenden Verfahren die Säuren lediglich als Kontaktmittel wirken. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Sulfonsäureestern der Cellulose.** (Nr. 200 334. Kl. 12o. Vom 10./1. 1907 ab. [A].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Sulfonsäureestern der Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfochloride in Gegenwart von wässrigen Ätzalkalien auf alkalilösliche Cellulose einwirken läßt. —

Durch das Verfahren wird eine neue Gruppe von Estern der Cellulose zugänglich, denn sämtliche bisher bekannt gewordenen, überhaupt beständigen Celluloseester waren solche von organischen Carbonsäuren. Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Arylsulfochloride leicht zugänglich sind und bei der Verarbeitung in keiner Weise belästigen. Die notwendige hydrolysierte alkalilösliche Cellulose wird durch Behandeln der Celluloserohstoffe mit Chlorzink und Salzsäure oder mit Kupferoxydammoniak erhalten. *Kn.*

**Verfahren, die Entstehung der bei der Natronzellstofffabrikation auftretenden üblen Gerüche zu verhüten.** (Nr. 201 259. Kl. 55b. Vom 5./1. 1907 ab. Oscar Dietrich in Weissenfels a. S.)

**Patentanspruch:** Verfahren, die Entstehung der bei der Natronzellstofffabrikation auftretenden üblen Gerüche zu verhüten, dadurch gekennzeichnet, daß bei allen Vorgängen der Fabrikation die Gegenwart von Luftsauerstoff dadurch vermieden wird, daß in die Fabrikationsapparate Kohlensäure oder Stickstoff eingeleitet wird. —

Zur Entfernung der unangenehm riechenden Gase, die sich aus den Eiweißstoffen des Rohmaterials unter der Einwirkung von Alkali durch Oxydation und Schwefelung bilden, hat man bisher versucht, die Gase zu verbrennen oder durch Einleiten in eine Oxydationsflüssigkeit unschädlich zu machen. Nach vorliegendem Verfahren dagegen soll vermieden werden, daß sich die unangenehm riechenden Körper überhaupt bilden. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung für die Zwecke der Fabrikation künstlicher Seide, Schieß-, Sprengmaterialien u. dgl. besonders geeigneter Nitrocellulose.** (D. R. P. 199 885. Vom 5./4. 1907 ab. Dr. Ernst Berl in Zürich.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose vor dem Nitrircn längere Zeit bei Gegenwart inerten sauerstofffreier Gase, z. B. Feuergase, Wassergas, Kohlensäure, Stickstoff

u. dgl., oder auch überhitzten Wasserdampfes auf höhere Temperaturen erhitzt. *Cl.*

**Vorrichtung zur Regelung der Fadenspannung bei der Herstellung von künstlicher Seide.** (D. R. P. 200 824. Vom 19./2. 1907 ab. Léon Fivé in Brüssel.)

Vorrichtung zur Regelung der Fadenspannung bei der Herstellung künstlicher Seide, insbesondere aus Kollodium, unter Verwendung eines kammartigen Fadenführers, dadurch gekennzeichnet, daß der Fadenführer lotrecht und wagerecht verstellbar ist. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung von in Mineralsäuren zu glänzenden Fäden, Häutchen u. dgl. verarbeitbaren, von Sulfidverbindungen freien Celluloselösungen mit Hilfe von Aluminium- oder Chromsalzen aus Viscoselösungen.** (D. R. P. 200 023. Vom 23./4. 1907 ab. Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G. in Kellsterbach.)

Das Verfahren besteht darin, daß man die genannten Salze unmittelbar auf die nicht koagulierten Viscoselösungen einwirken läßt. Die von den Sulfidverbindungen befreiten Viscoselösungen sollen zweckmäßig im verd. Zustande durch Stehenlassen ein Cellulosederivat in flockiger oder breiartiger Form langsam ev. unter Erwärmen abscheiden und die erhaltene Abscheidung durch Schleudern oder Pressen von der wässrigen Lösung befreit, in fester Form gewonnen und in Alkali aufgelöst werden. Die Rohviscose wird zweckmäßig zum Neutralisieren des freien Alkalis mit Schwefelsäure versetzt, wobei eine Abscheidung von Cellulose nicht eintritt. Dann gibt man so viel Aluminiumsulfat zu dieser Lösung, als zur Zersetzung des Schwefelalkalis erforderlich ist, und erwärmt auf 40—50°. Nach etwa 3—6 Stunden scheidet sich eine fast reine Celluloseverbindung ab, welche, in Natronlauge gelöst, durch geeignete Koagulierung mit Mineralsäuren glänzende Fäden liefert. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfäden aus Nitrocellulose.** (D. R. P. 200 265. Vom 28./12. 1906 ab. Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière & ses Fils in Lyon-Monplaisir.)

1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfäden aus Nitrocellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Spinnrühen kommenden Kollodiumfäden, bevor sie die Koagulationsflüssigkeit erreichen, in senkrechter Richtung ein Rohr o. dgl. von beträchtlicher Länge durchwandern, in dem hochgradiger Alkohol verdampft wird, um ein vorzeitiges Trocknen des Fadens zu verhindern.

2. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenwandung des von dem Kollodiumfaden senkrecht durchgezogenen Rohres mit einem Gewebe bekleidet ist, dem beständig Alkohol in flüssiger Form zugeführt wird. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung von künstlichen, der Naturseide ähnlichen Textilfäden aus Celluloselösungen.** (Schweiz. Patent Nr. 40 164. Vom 1./12. 1907 ab. Rudolph Linkmeyer und Max Pollak in Brüssel.)

Nach dem vorliegenden Verfahren läßt man die Celluloselösungen aus Öffnungen, welche im Verhältnis

zur schließlichen Fadenstärke weit sind, in ein Fällbad eintreten, welches nur langsam härtend wirkt, zieht in diesem Bad den flüssigen Cellulosestrahl zu feinen Fäden aus und koaguliert dann unmittelbar darauf die ausgezogenen Fäden in einem zweiten, energisch härtend wirkenden Bad vollständig. Für dieses neue Verfahren sollen sich hauptsächlich Kupferoxydammoniaklösungen der Cellulose mit möglichst hohem Gehalt an Cellulose und möglichst niedrigem Gehalt an Ammoniak eignen. *Cl.*

**Verfahren zur Regeneration bei der Fabrikation von Kunstfäden gebrauchter Alkalilauge.** (Schweiz. Patent Nr. 40 614. Vom 1./12. 1907 ab. Rudolph Linkmeyer und Max Pollak in Brüssel.)

Das Verfahren besteht darin, daß man durch Einwirkung von Cellulose auf die zu regenerierende Alkalilauge dieser das Kupfer entzieht und aus der so von dem Kupfer befreiten Lauge durch Erwärmen das Ammoniak austreibt. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein.** (D. R. P. 201 214. Vom 14./7. 1905 ab. Julius Kathé in Köln.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß frisch gefälltes und getrocknetes Casein oder trockenes Handelscasein mit konz. Schwefelsäure oder Chlorzinklösung zu einem zähen Schleim verrieben und die verriebene Masse in beliebige Formen gebracht wird. *Cl.*

## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

**Verfahren zur Darstellung von Ruß.** (Nr. 201 262 Kl. 22f. Vom 9./1. 1907 ab. Gottfried Wegelin in Kalscheuren b. Köln.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Ruß, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Verbrennung und Ausnutzung bestimmten Stoffe einer Kraftmaschine zuführt und sie in derselben unvollkommen verbrennt oder die zur Zersetzung bestimmten Gase oder Gasgemische innerhalb einer Explosionskraftmaschine komprimiert, sie zersetzt und die dabei auftretende Kraft als Arbeit gewinnt.

Das Verfahren bezweckt die bei der Herstellung von Ruß erzeugte Wärme auszunutzen, was bisher nicht geschah, insbesondere nicht bei den auf der Zersetzung von Gasen beruhenden Verfahren, die sich mit aus diesem Grunde nicht eingeführt haben. Die Ausführung des Verfahrens ist an einer geeigneten Vorrichtung näher erläutert. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Di- und Tetrachloracetylen aus Acetylen und Chlor unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels.** (Nr. 201 705. Kl. 12o. Vom 28./9. 1905 ab. Johan Hjalmar Lidholm in Alby, Schweden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Di- und Tetrachloracetylen aus Acetylen und Chlor unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion durch Belichten mit Radium- oder Röntgenstrahlen oder mit anderen künstlich erzeugten chemisch wirksamen Strahlen bewirkt, zu dem Zwecke, die kontinuierliche Herstellung der

Chlorverbindungen aus unreinen Gasen zu ermöglichen. —

Durch das Verfahren wird die Vereinigung beider Gase derart erzielt, daß Chlorierungsprodukte ohne Explosionen und Kohlenabscheidungen gebildet werden. Je nach dem Mengenverhältnis entsteht s-Tetrachloräthan, s-Dichloräthylen und kleine Mengen anderer Additions- und Substitutionsprodukte. Wenn Chlor im Überschuß ist, bildet sich Tetrachloräthan neben kleineren Mengen Dichloräthylen, dessen Menge mit Abnahme der Chlormenge zunimmt. *Kn.*

**Bernhard Flürscheim und Theodor Simon. Die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen zu Azoxyderivaten in saurer Lösung.** (J. chem. soc. 549, 1463—1483 [1908].)

Früher war gezeigt worden, daß Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen auch in saurer Lösung, selbst bei Gegenwart starker Mineralsäuren, zu Azoxyverbindungen führen kann (J. prakt. Chem. 71, 497 [1901]), wobei die H a b e r s c h e Regel bestätigt wurde. Bei vorliegender Arbeit wurden neue Trennungsmethoden für die Reduktionsprodukte angewandt und neben m-Nitroverbindungen auch o-Nitroverbindungen untersucht. Es ergab sich, daß außer weiterer Reduktion der primär entstehenden Nitroso- und Hydroxylaminderivate auch ihre Kondensation zu Azoverbindungen sowohl in neutraler oder alkalischer als auch in s a u r e r Lösung vor sich geht. Doch kann die Geschwindigkeit des Reduktions- oder Kondensationsvorgangs in weiten Grenzen geregelt werden, so daß einer dieser beiden Vorgänge gegebenenfalls ganz zu verschwinden scheint. Die Faktoren, welche diese Vorgänge beeinflussen, sind: A. die Wertigkeit des Stickstoffatoms in der Hydroxylaminverbindung; dreiwertiger Stickstoff führt zur Kondensation, während fünfwertiger letztere ausschließt. B. Die Größe des Verhältnisses der Menge freier Hydroxylaminbase zur Menge ihres Salzes. Durch Anwesenheit einer relativ großen Menge freier Base wird der Kondensationsprozeß begünstigt. Das Verhältnis der Menge freier Base zu der des Salzes hängt wieder von folgenden Faktoren ab: 1. Stärke der Base. 2. Stärke und Konzentration der Säure. 3. Natur des Lösungsmittels. 4. Relative Konzentrationen von Nitroverbindung und reduzierendem Mittel. 5. Stärke des Reduktionsmittels. 6. Konstitution der Nitroverbindung. Bezüglich der näheren Erläuterungen und wegen der ausführlich beschriebenen Versuche muß auf das Original verwiesen werden, welches graphische Darstellungen des Verhaltens der einzelnen Verbindungen und Betrachtungen über die Kinetik der Reduktion enthält. *Bucky.*

**Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.** (Nr. 201 231. Kl. 12o. Vom 12./8. 1905 ab. [K a l l e.] Zusatz zum Patente 194 040 vom 1./7. 1905.)<sup>1)</sup>

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 194 040 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren, darin bestehend, daß man die Zersetzung der Einwirkungsprodukte der Diazoniumsalze auf Thioglykolsäure unter Zusatz von Kupferpulver bei mäßiger Temperatur vornimmt. —

Durch das Verfahren wird eine schnelle Zersetzung bei mäßiger Temperatur ermöglicht, durch welche die bei höherer Temperatur eintretende Bildung der den Diazoniumsalzen entsprechenden Phenole vermieden wird. *Kn.*

**Dasselbe.** (Nr. 201 232. Kl. 12o. Vom 4./10. 1905 ab. [K a l l e.] Zusatz zum Patente 194 040 vom 1./7. 1905; früheres Zusatzpatent 201 321, s. oben.)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 194 040 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren, darin bestehend, daß man die Zersetzung der Einwirkungsprodukte von Diazoniumsalzen auf Thioglykolsäure durch Erhitzen in alkalischer Lösung bewirkt. —

Durch das Verfahren wird das Eintreten von Nebenreaktionen vermieden. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Phenoxazinderivaten.** (Nr. 200 736. Kl. 12p. Vom 2./2. 1906 ab. [A].)

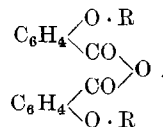
*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Phenoxazinderivaten, darin bestehend, daß man 2-Nitro-2'-oxydiphenylaminderivate, welche in der 6-Stellung substituiert sind, mit Ausnahme des Trinitrooxydiphenylamins, mit Alkalien behandelt. —

Die Ausgangsmaterialien entstehen durch Wechselwirkung von o-Aminophenol bzw. dessen Derivaten und solchen Nitrochlorbenzolderivaten, in welchen eine Nitrogruppe in der 2-Stellung zu Chlor steht und die in der 6-Stellung andere Substituenten enthalten. Bei unbesetzter 6-Stellung findet keine Bildung von Phenoxazinderivaten statt. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren.** (Nr. 201 325. Kl. 12q. Vom 9./5. 1907 ab. [By.].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren, darin bestehend, daß man entweder Acylsalicylsäuren mit zweibasischen Säurehalogeniden, wie Phosgen, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in Gegenwart von tertiären Basen, oder die Halogenide der Acylsalicylsäuren mit tertiären Basen und Wasser behandelt, oder die Halogenide der Acylsalicylsäuren auf die Acylsalicylsäuren in Gegenwart von tertiären Basen oder von anderen alkalisch wirkenden Mitteln oder auf die Salze der Acylsalicylsäuren einwirken läßt. —

Die erhaltenen Anhydride der allgemeinen Formel



haben die therapeutischen Eigenschaften der Acylsalicylsäuren selbst, ohne deren ausgesprochen sauren Geschmack und ohne schädliche Einwirkung auf die Magenschleimhaut. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren.** (Nr. 201 326. Kl. 12q. Vom 22./8. 1907 ab. [By.] Zusatz zum Patente 201 325 vom 9./5. 1907 ab; s. oben.)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 201 325 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren, darin bestehend, daß man die dort als Kondensationsmittel ver-

<sup>1)</sup> D. Z. 21, 1101 (1908).

wendeten zweibasischen Säurehalogenide durch andere Säurehalogenide oder Schwefelhalogenide ersetzt. —

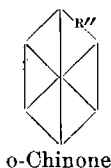
Das Verfahren liefert in glatter Weise die im Hauptpatent beschriebenen Anhydride. *Kn.*

**Raymond Vidal.** Über die Chinone. (Moniteur Scient. 22, 368 [1908].)

Verf. weist darauf hin, daß die Nietzkische Anschauung über die Konstitution der Chinone, die durch das Schema



ausgedrückt wird, nicht allen Anforderungen entspricht. Die für die Chinone typischen Eigenschaften sind an drei Bedingungen geknüpft: aromatischer Kohlenwasserstoff, direkte Kohlenstoffbindung, Mehrwertigkeit des Substituenten. Diesen Forderungen entsprechen die folgenden Formelbilder:



o-Chinone



p-Chinone

*Kaschitz.*

**K. H. Meyer.** Über die Halochromie der Chinone. (Berl. Berichte 41, 2568. 25./7. 1908.)

Es hat sich ergeben, daß Chinone fähig sind, mit Säuren und gewissen Metallhalogeniden salzartige Verbindungen zu bilden, deren Farbe bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone. Einführung von Halogen scheint diese Fähigkeit zu vermindern. Vom Phenanthrenchinon wurden rote und grüne Salze erhalten. Verf. schließt sich der Ansicht v. Bayers an, daß die Farbsalze die gleiche Struktur besitzen wie die freien farblosen Verbindungen; es findet nur eine Anlagerung von Säure oder Metallsalz statt.

*Kaschitz.*

**Verfahren zur Darstellung von Anthranol und dessen Kernsubstitutionsprodukten aus Anthrachinon und den entsprechenden substituierten Anthrachinonen durch Reduktion mit Metall und Säure.** (Nr. 201 542. Kl. 12o. Vom 21./2. 1907 ab. [By].)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Anthranol und dessen Kernsubstitutionsprodukten aus Anthrachinon und den entsprechenden substituierten Anthrachinonen durch Reduktion mit Metall und Säure, darin bestehend, daß man Anthrachinon oder dessen Derivate in schwefelsaurer Lösung mit Metallen behandelt und die Reaktion unterbricht, sobald die Anthranolbildung erfolgt ist.

Bisher hat man die Reduktion von Anthrachinon zu Anthranol mittels Zinn und Eisessig oder mittels Jodwasserstoff und Phosphor ausgeführt, was für den Großbetrieb zu umständlich und kostspielig ist, oder man hat Zinn und Salzsäure verwendet, was, abgesehen von der Bildung von Bi-anthryl, als Nebenprodukt wegen der Schwerlöslichkeit des Anthrachinons in Salzsäure technisch un-

vorteilhaft ist. Das vorliegende Verfahren läßt sich technisch durchführen, und man erhält das Anthranol bzw. seine Derivate in großer Reinheit, sofern man nur die Reaktion so rechtzeitig unterbricht, daß keine Farbstoffbildung eintritt. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden.** (Nr. 201 327. Kl. 12q. Vom 7./11. 1907 ab. [M].)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\alpha$ -Nitroanthrachinone mit Aminoanthrachinonen in Gegenwart von kohlensauren Alkalien erhitzt. —

Die Reaktion verläuft ohne Anwesenheit von Katalysatoren, wie sie bei der Darstellung von Dianthrachinonimiden aus Halogenanthrachinonen und Aminoanthrachinonen (Patent 162 824 und 174 699) notwendig sind. Die Möglichkeit der Reaktion war bei der leichten Oxydierbarkeit der Aminoanthrachinone nicht vorauszusehen. *Kn.*

## II. 17. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen.** (Nr. 200 601. Kl. 22a. Vom 9./5. 1907 ab. [Kalle].)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der aus Benzoxazolen mit freier Parastellung zum Stickstoff durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion erhältlichen Aminobenzoxazole mit Chromotropsäure kombiniert und die erhaltenen Produkte durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift. —

Die erhaltenen Produkte färben Wolle in saurem Bade in reinen blauen Farbtönen. Dies war nicht vorauszusehen, weil man nicht wissen konnte, ob die im p-Phenylendiaminrest enthaltene freie Hydroxylgruppe nicht die Eigenschaften der Farbstoffe im Vergleich zu den bekannten analogen, die Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppe enthaltenden Farbstoffen ungünstig beeinflussen würde. Der klare blaue Farbton bei Einführung der freien Hydroxylgruppe ist auch insofern überraschend, als sonst nur Alkyloxygruppen bei derartigen Farbstoffen den wertvollen Blaustich bedingen (Pat. 153 939).

*Kn.*

**Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffs.** (Nr. 200 263. Kl. 22a. Vom 22./5. 1906 ab. [B].)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2-Nitro-4-chloranilins mit  $\beta$ -Naphthol bei Gegenwart eines Substrats oder ohne ein solches, in beiden Fällen mit oder ohne Zugabe von Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln kombiniert. —

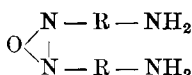
Das Produkt ist infolge seiner Wasserunlöslichkeit, seiner ganz hervorragenden Leuchtechtheit, der guten Ölechteit und Lackierfähigkeit und der sehr guten Kalkechteit zu vielfacher Verwendung in der Lackfarbenfabrikation verwendbar. Die Farbe ist ein leuchtendes Orange. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Polyazofarbstoffe.** (Nr. 201 213. Kl. 22a.

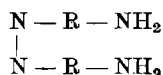
Vom 15./6. 1906 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Zusatz zum Patente 169 732 vom 6./12. 1903<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes 169 732, darin bestehend, daß man die dort als zweite Komponente verwendete 2-5-Aminonaphthol-7-monosulfosäure bzw. 2-5-Aminonaphthol-1-7-disulfosäure durch die folgenden Komponenten ersetzt: Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-monosulfosäure, Aminobenzoyl-2-amino-8-naphthol-6-monosulfosäure, Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-1-7-disulfosäure, Aminophenyl-1-2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure, Aminophenyl-naphththiazol-5-oxy-7-sulfosäure. —

Die nach vorliegendem Verfahren zur Kupplung mit den Tetrazoverbindungen von Azoxyaminen



bzw. Azoaminen



benutzten Komponenten, neben denen zur Kupplung mit der zweiten Diazogruppe entweder dieselben oder beliebige andere Azokomponenten verwendet werden können, ergeben Farbstoffe, die klare orangerote, scharlachrote bis blaurote Nuancen liefern, die durch die Entwicklung mit  $\beta$ -Naphthol wenig verändert werden und nur in bezug auf Intensität und Waschechtheit zunehmen. Die Farbstoffe des Hauptpatentes dagegen liefern orange bis orangerote Töne, die beim Entwickeln stark umschlagen, und zwar in Blaurot, Bordeaux bis Violett. Kn.

**Verfahren zur Herstellung von chromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen.** (Nr. 201 377. Kl. 22a. Vom 7./12. 1907 ab. [Geigy].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von chromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen, darin bestehend, daß man aus den sekundären Disazofarbstoffen, die man durch Kombination von Diazoverbindungen mit m-Amino-p-kresolarylsulfoester und weitere Kupplung mit Azokomponenten erhält, die Arylsulfogruppe abspaltet. —

Die erhaltenen Farbstoffe liefern chromierte Färbungen von vorzüglicher Echtheit und stark nach Grün hinneigenden Nuancen. Beispielsweise ist der Farbstoff aus Sulfanilsäure + m-Amino-p-kresoltoluolsulfoester +  $\beta$ -Naphthol bereits ein ausgesprochenes Blaugrün. Kn.

**Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe.** (Nr. 200 207. Kl. 22e. Vom 19./11. 1907 ab. [M.] Zusatz zum Patente 172 118 vom 29./7. 1905<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patents 172 118, darin bestehend, daß man den dort und im Zusatzpatent 175 034 zur Anwendung gelangenden Formaldehyd hier durch Chloroform, Bromoform oder Jodoform oder durch Gemenge der Trihalogenmethane ersetzt. Kn.

**Verfahren zur Herstellung von in hartem Wasser klar löslichen Alizarinpräparaten.** (Nr. 200 682.

Kl. 8m. Vom 22./3. 1904 ab. Franz Erban in Wien.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung fester oder flüssiger Alizarinpräparate, welche in hartem Wasser für die Zwecke der Färberei genügend klar löslich sind, darin bestehend, daß man die Alizarinfarbstoffe in wässriger Lösung unter Zusatz von gelatineartigen Körpern (Leim) und geeigneten alkalischen Mitteln, z. B. Borax, erhitzt und dann durch Abdampfen nach Bedarf konzentriert oder eintrocknet. —

Die Herstellung trockener Präparate aus den Alizarinfarbstoffen war schwierig, weil man bei unlöslichen Farbstoffen ohne Umlösen und neues Ausfällen nicht die genügend feine Verteilung erhalten und weil bei löslichen Produkten nur reines, kalkfreies Wasser angewendet werden konnte. Die Löslichkeit von Alizarin in Calciumsaccharat (Pat. 120 464) gab auch keinen Ausweg, weil Kalk und Magnesia in den natürlichen Wässern nicht als Saccharate enthalten sind und ein Zuckerzusatz zu löslichen Alizaraten die Fällung von Kalklacken nicht hindert. Das vorliegende Verfahren liefert dagegen auch in hartem Wasser lösliche Produkte, während ein bloßer Zusatz von Gelatine zur fertigen Lösung in Alkali oder zum harten Wasser die Ausfällung nicht hindert. Die Produkte haben den Vorzug, daß ihre Lösungen den Farbstoff nur langsam und gleichmäßig abgeben, ohne daß das Alkali die Beize abzieht, und daß man außerdem durch Zusatz schwacher Säuren den Alizarinfarbstoff jederzeit nach Bedarf ausfällen kann, wobei die Abscheidung in allerfeinster Verteilung erfolgt, so daß eine vollständige Ausnutzung des Farbstoffs, gute Egalität, Durchfärbung, Reibechtheit und reine Färbung erzielt wird. Vor den homogenen Pasten nach Pat. 38 454 hat das Produkt den Vorzug, daß es in Wasser löslich ist, so daß schon in der Kälte Lackbildung beginnt, wodurch man imstande ist, zu mustern und zu nuancieren, und daß eine vollständige Durchfärbung stattfindet. Kn.

**Verfahren zur Darstellung von Benzanthranderivaten.** (Nr. 200 335, Kl. 12o. Vom 18./1. 1905 ab. [B.] Zusatz zum Patente 171 939 vom 26./3. 1904<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patents 171 939 sowie dessen Zusätzen 176 018 176 019, 181 176 und 187 495, darin bestehend, daß an Stelle der dort benutzten Verbindungen hier die Homologen derselben sowie die Homologen von  $\alpha$ -Aminoanthrachinonen verwendet werden. —

Die Möglichkeit der Ausdehnung der Verfahren des Hauptpatents und der früheren Zusätze auf die Homologen war nicht vorauszusehen, da in der Anthrachinonreihe die Homologen sich vielfach anders verhalten, als die entsprechenden Verbindungen ohne Seitenketten. Man erhält beispielsweise aus  $\beta$ -Methylantranol (durch Reduktion von  $\beta$ -Methylantrachinon mit Zinn und Salzsäure erhältlich) mittels Schwefelsäure und Glycerin Methylbenzantron. Aus dem aus 1,3-Dimethylantrachinon dar-

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 335 (1907); frühere Zusatzpatente: 176 018, 176 019 (d. Z. 20, 767—768 [1907]), 181 176 (d. Z. 21, 223 [1908]) und 187 495 (d. Z. 21, 122 [1908]).

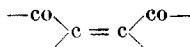
<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 332 (1907).

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 335 (1907).

gestellten Oxanthranol erhält man Dimethylbenzanthron. Die neuen Körper liefern beim Verschmelzen mit kautischen Alkalien Küpenfarbstoffe von wesentlich anderen, zum Teil röteren Nuancen als das Benzanthron selbst. *Kn.*

**P. Friedlaender. Über indigoide Farbstoffe I.** (Wiener Monatshefte 29, 358. 19./3. 1908.)

Verf. hat obige Bezeichnung für eine Gruppe von Verbb. vorgeschlagen, die den charakteristischen Atomkomplex



als Bestandteil zweier ringförmiger Komplexe enthalten. Außer dem Indigo gehören hierzu das Pyrazolblau, das Carbindigo u. a. m., ferner das vom Verf. dargestellte Thioindigorot. Verf. hat die Zahl derartiger Körper nunmehr sehr wesentlich vermehrt und hat insbesondere durch Umsetzung von aliphatischen cyclischen Diketonen resp. deren Aniliden, oder von aliphatischen  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen rein aliphatische indigoide Farbstoffe dargestellt und stellt eine neue Nomenklatur für diese neuen Körper auf, die in der Farbe von Orangegelb und Braun durch Scharlack, Blaurot, Violett, Blau, Grünblau bis Grünschwärz gehen und sich meist durch große Echtheit auszeichnen.

**A. Bezdik und P. Friedlaender.** Wie oben II. (S. 375 a. a. O.)

**R. Schuloff und P. Friedlaender.** Wie oben III. (S. 387 a. a. O.)

Es werden im ganzen 15 Verbindungen, die der obigen Klasse angehören, beschrieben. *P. Kraus.*

**Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konz. Indigweißpräparaten.** (Nr. 200 914. Kl. 8m.

Vom 27./5. 1905 ab. [M]. Zusatz zum Patente 192 872 vom 24./11. 1904<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 192 872 zur Herstellung haltbarer, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneter konz. Indigweißpräparate, darin bestehend, daß man in dem dort beschriebenen Verfahren das Indigweiß bzw. dessen Substitutionsprodukte und Homologen durch deren Salze mit oder ohne Anwendung eines Überschusses an Alkalihydrat oder Ammoniak ersetzt. —

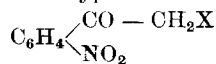
Die Verwendung des an Alkali gebundenen Indigweiß an Stelle der freien Verbindung hat den Vorzug, daß die Präparate direkt hochkonz. Küpen darstellen, und daß außerdem die Pasten bei gleichem Prozentgehalt dünnflüssiger sind. Jedoch dürfen nur verhältnismäßig beschränkte Alkalihydratmengen benutzt werden. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung von Indigo.** (Nr. 201 108.

Kl. 22e. Vom 10./7. 1907 ab. Dr. Charles Dreyfus in Manchester und The Clayton Aniline Co., Ltd. in Clayton bei Manchester. Priorität vom 17./7. 1906 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Indigo, dadurch gekennzeichnet, daß man auf o-Nitrobenzoylessigsäure ein Reduktionsmittel bei Gegenwart von kautischem Alkali im Überschuß einwirken läßt.

Als Reduktionsmittel können beispielsweise Traubenzucker, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumamalgam und Zinkstaub dienen. Man erhält reinen Indigo in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie. Mit der Darstellung von Indigo aus Verbindungen vom Typus

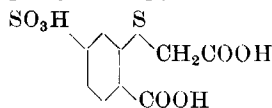


nach Patent 23 785 mittels Alkalien und Reduktionsmitteln läßt sich das vorliegende Verfahren nicht vergleichen, da dort X ein Halogen darstellt, ganz abgesehen davon, daß die Reduktion in alkoholischer Lösung vorgenommen werden muß und anscheinend nur mangelhafte Resultate erhalten werden. *Kn.*

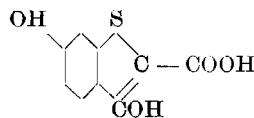
**Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs.** (Nr. 200 351. Kl. 22e. Vom 20./7. 1907 ab. [M].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs, darin bestehend, daß man auf 6,6'-Dioxythioindigo Formaldehyd einwirken läßt. —

Das Ausgangsmaterial wird erhalten, indem man 4-Sulfohenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure



mit Ätzkali und Ätznatron zu Dioxythionaphthen-carbonsäure



verschmilzt und diese mit Oxydationsmitteln behandelt. Während aber dieses Ausgangsmaterial selbst sich zwar leicht verküpen läßt, aber sehr säureempfindliche Färbungen liefert, wird durch die vorliegende Behandlung ein Produkt erhalten, das völlig alkali- und säurebeständig ist und Wolle und Baumwolle in gelbstichig roten Nuancen echt anfärbt. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.**

(Nr. 200 428. Kl. 12o. Vom 23./8. 1906 ab. [M]. Zusatz zum Patente 200 200 vom 14./8. 1906.)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen gemäß Patent 200 200, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der dort genannten alkalischen Kondensationsmittel hier das Dinatriumcyanamid zur Anwendung bringt. —

Das Dinatriumcyanamid liefert besonders gute Resultate bei der Kondensation. Wegen seines hohen Schmelzpunkts empfiehlt es sich, indifferente Schmelzmittel, wie Ätzkalkien, Alkalicyanid, wasserfreie Alkaliacetate u. dgl. hinzuzufügen. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.**

(Nr. 200 593. Kl. 12o. Vom 29./9. 1906 ab. [M]. Zusatz zum Patente 200 200 vom 14./8. 1906<sup>1)</sup>.)

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 200 428; (s. vorst. Referat).

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 656 (1908).



**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen gemäß Patent 200 200, dadurch gekennzeichnet, daß man die dort beschriebene Schmelze in Gegenwart von Alkalimetallen zweckmäßig in Form von Legierungen oder Amalgamen ausführt. —

Die Bildung des Oxythionaphthens verläuft mittels der Alkalimetalle ganz besonders glatt. Da die Einwirkung der freien Alkalimetalle sehr heftig sein würde, so daß Zerstörung der Methylthiosalicylsäure eintreten könnte, so müssen, wenn nicht Legierungen oder Amalgame verwendet werden, Verdünnungsmittel, z. B. kaustische Alkalien, zugesetzt werden. Die Durchführbarkeit des Verfahrens war nicht aus einer Analogie mit Methylanthranilsäure zu folgern, denn ganz abgesehen davon, daß sich beide von ganz verschiedenartigen Verbindungen ableiten, ist z. B. Natriumamid, das bei Methylanthranilsäure ein vorzügliches Kondensationsmittel bildet, bei Methylthiosalicylsäure nicht verwendbar. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung einer Dioxythionaphthen-carbonsäure.** (Nr. 200 202. Kl. 12o. Vom 26./6. 1907 ab. [M].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer Dioxythionaphthen-carbonsäure, darin bestehend, daß man 5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure mit Ätzkali erhitzt. —

Während aus Sulfosäuren der Phenylthioglykol-o-carbonsäure beim Erhitzen mit Alkalien im allgemeinen Sulfosäuren des Oxythionaphthens entstehen (Pat. 192 075) wird nach vorliegendem Verfahren zunächst die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Eine Probe der Schmelze zeigt keine Farbstoffbildung durch Oxydationsmittel. Beim weiteren Erhitzen bildet sich dann die Dioxythionaphthen-carbonsäure, die bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln einen Farbstoff liefert. Bei Verwendung von Ätznatron findet keine Beeinflussung der Sulfogruppe statt, und Oxydationsmittel bilden Thio-

indigosulfosäure. Das Ausgangsmaterial wird in bekannter Weise aus 5-Sulfoanilin-2-carbonsäure erhalten. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung von haltbaren, für die Gärungsküpe direkt verwendbaren festen oder pastenförmigen Schwefelfarbstoffpräparaten.** (Nr. 200 391. Kl. 8m. Vom 5./1. 1907 ab. [B].)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von haltbaren, für die Gärungsküpe direkt verwendbaren festen oder pastenförmigen Schwefelfarbstoffpräparaten, darin bestehend, daß man die Schwefelfarbstoffe oder deren Leuko- bzw. Hydroverbindungen mit Kohlehydraten oder anderen Substanzen, die eine Wasserstoff entwickelnde Gärung erzeugen, mischt, mit oder ohne gleichzeitige Zufügung von Alkalien oder alkalisch wirkenden Substanzen.

2. Die spezielle Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, welche darin besteht, daß man die Mischung der unter 1. genannten Substanzen mit dem Ansetzen der Küpe verbindet. —

Die neuen Präparate sind beständig und liefern beim Verdünnen mit Wasser, sofern sie Alkali usw. enthalten, ohne weiteres, sonst nach deren Zusatz Gärungsküpen, welche die Schwefelfarbstoffe in reduzierter Form enthalten, und aus denen sich diese fixieren lassen. Dies ist um so überraschender, als man bisher der Meinung war, daß nur energische Reduktionsmittel und solche, die in der Flotte gelöst sind, bei derartigen Färbverfahren für Schwefelfarbstoffe brauchbar wären (vgl. z. B. franz. Pat. 301 740, Pat. 146 797). Das Verfahren bietet den Vorteil, daß bei vollständiger Abwesenheit von Schwefelalkali in schwach alkalischer Flotte gearbeitet werden kann, wobei die mit dem älteren Verfahren verbundenen Nachteile der Empfindlichkeit der Farbbäder und der Ungleichmäßigkeit der Färbungen vermieden werden. Das vorliegende Verfahren liefert auch ohne besondere Vorsicht gute Resultate hinsichtlich der Schönheit und Echtheit der Färbungen. *Kn.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Argentinien** importierte i. J. 1907 (in 1000 Doll. Gold):

Weinsteinsäure aus Frankreich, Italien und Deutschland, 586 000 kg . . . . .	381
Mineralwässer, 362 000 Dtzd. Flaschen . . . . .	259
Kerzen, 793 000 kg . . . . .	238
Drogen, 198 000 kg . . . . .	54
Medikamente . . . . .	1622
Glas . . . . .	867
Porzellan . . . . .	315
Glühlampen . . . . .	88
Kohlenstifte . . . . .	40
Kautschuk . . . . .	290

**Neuseeland.** Die Gesamteinfuhr des

Jahres 1907 bewertete sich auf 17 302 861 (15 211 403) Pfd. Sterl., davon entfielen auf Zucker und Melasse 570 154 (451 253), Spirituosen 291 969 (281 473), Wein 73 930 (65 028), Bier 54 791 (45 707), Düngemittel 234 739 (209 838), Kohlen und Koks 222 231 (201 919), Zement 106 361 (65 549), Drogen und Arzneien 502 913 (475 485), Öle 247 443 (240 142), Ölhändlerwaren, Seifen usw. 174 596 (159 853), Farben 119 337 (100 229), Glas und Glaswaren 192 496 (175 837), irdene und Porzellanwaren 154 665 (115 074). *Wth.*

**Neu-Süd-Wales.** Die Produktion i. J. 1907 betrug von Wismut 16 t i. W. v. 5268 Pfd. Sterl. (25 t i. W. v. 5700 Pfd. Sterl.); von Platin 276 Unzen i. W. v. 1014 Pfd. Sterl. (205 Unzen i. W. v. 623 Pfd. Sterl.).

**Natal** produzierte i. J. 1907 23 839 t Mimosarinde i. W. v. 136 873 Pfd. Sterl.