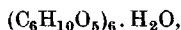


Schleicher & Schüllscher Filtrierpapiermasse. Im übrigen wurde genau so wie früher verfahren. Dadurch erhielten wir wiederum eine Hydrocellulose von der Zusammensetzung

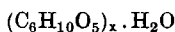


wie folgende Analyse zeigte:

- I. 43,30% C 6,26% H,
II. 43,65% C 6,22% H,
43,64% C 6,26% H ber. aus $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Behandelt man reine Cellulose mit Schwefelsäure, so bilden sich schwer zu identifizierende Cellulosederivate, wahrscheinlich Gemische von Hydrocellulose, Oxycellulose und unveränderter Cellulose. Arbeitet man dagegen unter geeigneten, ganz bestimmten Bedingungen, so erhält man einheitliche Cellulosehydrate, denen die allgemeine Formel



zukommt. Die Cellulose bildet also verschiedene Hydratationsstufen, wie auch die eingangs erwähnten Befunde verschiedener Forscher beweisen. Daß aber die Bedingungen, unter denen sich diese oder jene Stufe bildet, noch nicht völlig geklärt sind, zeigen deutlich obige Versuche.

Die Eigenschaften der Hydrocellulosen von der einen oder der anderen Zusammensetzung sind gleich und kurz mit folgendem charakterisiert:

Die Hydrocellulose stellt ein vollkommen weißes Pulver dar, von sandigem Griff, und ist gegen Säuren und Alkalien äußerst resistent. Von verd. Schwefelsäure wird sie selbst beim Kochen gewöhnlich nicht verändert, weitere Versuche müßten jedoch darlegen, ob nicht durch diese Behandlung unter gewissen Bedingungen die eine Hydratationsstufe in die andere übergeführt werden kann. Mit kalter konz. Schwefelsäure geht sie in Lösung, ebenso mit rauchender Salpetersäure, während sie Kali- oder Natronlauge selbst beim Kochen nur gelb anfärbt. Ferner ist sie löslich in Kupferoxydammoniak. Versetzt man Hydrocellulose mit Essigsäureanhydrid und gibt sodann etwas konz. Schwefelsäure hinzu, so tritt unter heftiger Reaktion Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das gebildete Celluloseacetat in Form von weißen bis bläulichen, opaleszierenden Flocken aus. Hydrocellulose wird von Chlorzinkjod und ebenso von einer Jod-Jodkaliumlösung blau angefärbt und reduziert Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Tatsache, die Girard festgestellt, und die sich seitdem in der ganzen Literatur verbreitet hat, daß sich Hydrocellulose schon bei 50° äußerst leicht oxydiert unter Bildung von schwarzen, in Wasser löslichen Huminsubstanzen, trifft jedenfalls nicht zu. Sie verträgt im Gegenteil, vorausgesetzt, daß sie vollkommen rein ist, Temperaturen von über 100° ohne die geringste Änderung. Enthält sie allerdings noch Spuren von freier Schwefelsäure, so zersetzt sie sich beim Erwärmen ziemlich rasch. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Hydrocellulose, wie Th. Körner¹¹⁾ gezeigt hat, viel schneller in Glykose übergeht, als gewöhn-

liche Cellulose, und daß sie jedenfalls das Zwischenprodukt bei der Verzuckerung der Cellulose bildet. Infolgedessen erhält man aus Cellulose nach ihrer Hydratisierung eine bedeutend größere Ausbeute an vergärungsfähigem Zucker.

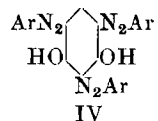
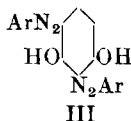
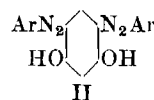
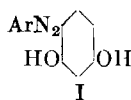
Über Trisazofarbstoffe des Resorcins.

Von Dr. F. MUHLERT-Hildesheim.

(Eingeg. d. 30./11. 1908.)

Die Veröffentlichung von Paul über neue schwarze Polyazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und Resorcin¹⁾ veranlaßt mich, einige ähnliche, schon vor Jahren gemachte Beobachtungen über die abnormale Kombinationsfähigkeit des Resorcins mit Diazoverbindungen bekannt zu geben.

Bisher kannten wir vom Resorcin drei Reihen von Azofarbstoffen, Monoazofarbstoffe (I), symmetrische (II) und asymmetrische (III) Disazofarbstoffe, welche



durch Einwirkung von 1 oder 2 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. Resorcin in saurer (III, I) oder alkalischer (II) Lösung entstehen.

Wie die unten beschriebenen Beobachtungen zeigen, läßt sich nun noch ein drittes Mol. einer Diazoverbindung mit Resorcin kuppeln und es entstehen deutlich charakterisierte Farbstoffe, denen man a priori geneigt sein würde, die Konstitution von Trisazofarbstoffen (IV) zuzuschreiben. Ob dieselbe ihnen wirklich zukommt, kann nur eine wissenschaftliche Untersuchung (z. B. der durch Reduktion entstehenden Spaltungsprodukte) lehren. Für die Theorie der Azofarbstoffe würde eine solche Untersuchung vielleicht nicht ohne Interesse sein²⁾.

Diazotoluol und Resorcin.

Läßt man eine Lösung von p-Diazotoluolchlorid in eine überschüssiges NaOH enthaltende Lösung von Resorcin einlaufen, bis in dem Ablauf des unlöslich sich abscheidenden Azofarbstoffs kein Resorcin mehr nachzuweisen ist — durch Zusammenbringen mit Diazolösung auf Fließpapier entsteht keine gelbe Zone mehr — so zeigt sich, daß Diazotoluol und Resorcin im Verhältnis von 3:1 Mol. aufeinander eingewirkt haben. Die Umsetzung verläuft quantitativ, so daß sie sich zur Titration des Resorcins verwenden läßt. Der entstehende braunschwarze Farbstoff hat bei seiner Unlöslichkeit kein tinktoriell Interesse.

¹⁾ Diese Z. 21, 2086 (1908).

²⁾ Da der Verf. durch Berufspflichten vorläufig behindert ist, eine derartige Untersuchung auszuführen, würde er sich freuen, wenn von anderer Seite eine solche aufgenommen würde.

¹⁰⁾ Berl. Berichte 40, 1347 (1907).

¹¹⁾ Diese Z. 21, 2357 (1908).

Sulfonierte Trisazofarbstoffe des Resorcins³⁾.

Auch mit sulfonierten Diazoverbindungen reagiert bei Überschuß derselben Resorcin in soda- oder ätzalkalischer Lösung im molekularen Verhältnis von 3 : 1. Die erhaltenen Farbstoffe sind wasserlöslich. Die Lösung der meisten dieser Farbstoffe färbt sich durch Überschuß von Soda oder Ätznatron schwärzlichgrün, wodurch sie sich scharf von den entsprechenden Mono- und Disazofarbstoffen sowohl, als von Gemengen derselben unterscheiden. Auch sind sie, auf Wolle im sauren Bade aufgefärbt, meist in der Nuance dunkler wie jene, dabei aber fahl und sehr farbschwach. Interessant ist auch das Verhalten dieser Trisazoverbindungen gegen metallische Beizen im Vergleich mit den entsprechenden Disazofarbstoffen. Während die asymmetrischen Disazofarbstoffe auf chromierter Wolle deutlich den Charakter von Beizenfarbstoffen annehmen, im Gegensatz zu den symmetrischen Disazofarbstoffen, welche diese Eigenschaften nicht zeigen, so stehen die Trisazofarbstoffe hier in der

³⁾ Der Kürze halber möge mir der Ausdruck erlaubt sein, vorbehaltlich der wissenschaftlichen Rechtfertigung der Bezeichnung.

Mitte zwischen jenen beiden. Sie sind nur mäßig walkecht und ziehen meist auch schlecht aus, wohl auch eine Folge ihrer leichten Löslichkeit.

Darstellen lassen sich diese Farbstoffe entweder durch Einwirkung von 3 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Resorcin bei Überschuß von Alkali oder auch durch Einwirkung von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. eines Resorcindisazofarbstoffs.

Hier einige Beispiele:

1. Azofarbstoff aus Resorcin und 3 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure, leicht löslich, durch NaCl nur teilweise aussalzbar. Auf chromierter Wolle braunorange, nicht walkecht.

2. Resorcin und 3 Mol. diazotierter Naphthionsäure (1,4). Fahltes Braun, sehr leicht löslich, nicht aussalzbar, zieht im sauren Bade nicht aus, auch nicht auf chromierter Wolle.

Als letztes Beispiel ein basischer Azofarbstoff aus 3 Mol. diazotiertem Safranin und 1 Mol. Resorcin. Blau, leicht löslich, aussalzbar, auf tannierter Baumwolle rotstichiger als Indoinblau und weniger lichtecht.

Hildesheim, 28. November 1908.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Vereinigte Staaten. Der Präsident des amerikanischen Patentamts hat unlängst den Jahresbericht über das mit dem 30./6. 1908 endende Fiskaljahr herausgegeben (Official Gazette 137, Nr. 2). Aus diesem Berichte entnehmen wir folgende Angaben: Es gingen 58 527 Patentanmeldungen ein, 34 902 Patente wurden erteilt; 24 270 Patente erloschen. Die Gesamteinnahmen des Patentamts beliefen sich auf 1 874 180 Doll., die Gesamtausgaben auf 1 608 292 Doll., so daß ein reiner Überschuß von 265 888 (i. V. 275 103) Doll. an das Schatzamt abgeführt werden konnte. Von weiteren Mitteilungen ist von Interesse, daß beantragt wird, das Gehalt des Commissioner von

5000 auf 6000 Doll. zu erhöhen, das seines Vertreters von 3500 auf 5000 Doll. Weiter klagt der Bericht darüber, daß von den das letzte Mal geforderten 49 Prüfern (Examiners) nur 32 bewilligt worden sind, daß diese 49 aber unbedingt notwendig wären. Der Bericht betont weiter, daß Ersparnisse gemacht werden sollten durch Vereinfachung der Verwaltung, höhere Gebühren für Abschriften u. dgl.

Wih.

Mineralienproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika i. J. 1907. Von dem U. S. Geological Survey ist soeben nachstehender tabellarischer Bericht veröffentlicht worden. Die Mengen sind in 1000 Maßeinheiten und die Werte in 1000 Doll. mit entsprechenden Abrundungen nach unten bzw. oben angegeben. Zum Vergleich sind die Zahlen für 1906 beigefügt¹⁾:

Metalle:		1906		1907	
	Maßeinheit	Menge	Wert: Doll.	Menge	Wert: Doll.
Roheisen (Wert am Produktionsort).	long tons	25 307	505 700	25 781	529 958
Silber (Handelswert).	Troy-Unzen	56 518	38 256,4	56 514,7	37 299,7
Gold (Münzwert)	desgl.	4 565,3	94 373,8	4 374,8	90 435,7
Kupfer, Wert in Neu-York	Pfd.	917 806	177 596	868 996	173 799
Blei, Wert in Neu-York	short t	350	39 917	365	38 708
Zink, Wert in Neu-York	desgl.	200	24 363	224	26 402
Quecksilber, Wert in San Franzisko.	Flaschen	26,2	958,6	21,6	829
Aluminium, Wert in Pittsburg	Pfd.	14 910	4 262	17 211	4 927
Antimon, Wert in San Franzisko	short t	1,7	603	2	622
Nickel, Wert in Philadelphia.					
Zinn.			35,6		33,3
Platin, Wert in Neu-York	Troy-Unzen	1,4	45,2	0,36	10,6
Gesamtwert der Metalle			886 111		903 024

¹⁾ 1 long t = 2240 Pfd. = 1016 kg; 1 short t = 2000 Pfd. = 907 kg; 1 Pfd. = 453 593 g; 1 Flasche Quecksilber = 75 Pfd. = 34 kg; 1 Faß Petroleum

= 42 Gallons = 159 l; 1 Faß Zement = 380 Pfd. netto = 172,365 kg; 1 Faß Salz = 280 Pfd. netto = 127 kg.