

Referate.

I. 1. Allgemeines.

J. E. Mills. Chemische Energie. (Transact. Amer. Electrochem. Soc., Neu-York, 30.—31./10. 1908; advance sheet.)

Verf. hat in den letzten Jahren eine Reihe von Aufsätzen in dem Journal of Physical Chemistry veröffentlicht, in welchen er seine Theorien über das obcnstehende Thema entwickelt hat. In der vorliegenden Arbeit wendet er diese Theorien auf den speziellen Fall der Reaktion zwischen 16 g O und 2 g H bei 0° unter atmosphärischem Luftdruck an, wobei 18 g H₂O gebildet und 68 511 cal. freigemacht werden. Im allgemeinen vertritt Verf. die Regel, daß die Energie einer Reaktion stets als die Summe zweier Kräfte angesehen werden kann, nämlich der Energie der „chemischen Affinität“, die von der Temperatur usw. unabhängig ist, und des Äquivalents der mit der physikalischen Veränderung, vom absoluten Nullpunkt bis zu den Verhältnissen des Experiments, verbundenen äußeren und inneren Arbeit. Der Aufsatz schließt mit einigen allgemeinen Bemerkungen über die chemische Energie. *D.*

E. Carbonelli. Über die Erscheinung der Dejicenz. (L'industria Chimica 1908, 329.)

Vor einigen Jahren hat Prof. Capranica die Beobachtung gemacht, daß, wenn man den kolloidalen, aus Uranacetat und Phosphorsäure gewonnenen Niederschlag, nach Trocknung im Trockenschränk und Aufbewahrung im Exsicator, der Luft aussetzt, eine Art Explosion stattfindet. Der Niederschlag zerspringt nämlich in kleine Stückchen, welche einige Meter weit fortgeschleudert werden und ihrerseits wie kleine Schrapnels platzen. — Solche Erscheinung wurde Dejicenz (vom latein. *Dejicere* abzuleiten) genannt. Verf. hat sie in anderen Fällen beobachtet, z. B. bei den kolloidalen Niederschlägen von Al(OH)₃ und Fe(OH)₃, welche aus Dolomit gewonnen wurden. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung auf die plötzliche Aufnahme von Wasser zurückzuführen. *Bolis.*

E. von Schweidler und V. von Heß. Über die Wärmeentwicklung des Radiums. (Wiener Monatshefte 29, 853—862. August 1908. Wien.)

P. Curie und A. Laborde haben die Wärmeentwicklung von stärkeren Radiumpräparaten qualitativ nachgewiesen, Ruthergford und Barnes sind zu quantitativen Untersuchungen übergegangen. Verff. haben diese Versuche mit einer größeren Substanzmenge aufgenommen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben sie das Radiumpräparat, an dem die Messungen ausgeführt wurden, die Methode der Wärmebestimmung — es ist die bereits von Angstrom angewandte — das Calorimeter, die Temperaturmessung, die Kompensationsstromleitung und die Beobachtungsresultate. Da das Radiumpräparat 0,7951 g metallisches Radium enthielt, berechnete sich die Wärmeentwicklung von 1 g met. Radium zu 118,0 Grammcal. in der Stunde. *— ö-*

Woolrey McA. Johnson. Die latente Verdampfungswärme von Zink. (Transact. Amer. Electro-

chem. Soc., Neu-York, 30.—31./10. 1908.; advance sheet).

Gelegentlich der Untersuchung der Kondensation von Zinkdampf hat Verf. die latente Verdampfungswärme von Zink, die bisher experimentell nicht bestimmt worden ist, berechnet nach der Formel:

$$e = T \frac{dp}{dt} (v - v^1)$$

in welcher *e* die latente Verdampfungswärme bei 760 mm Druck, *v* — *v*¹ die Volumenveränderung während der Verdampfung, *T* die absolute Temperatur des Siedepunktes bei 760 mm Druck und $\frac{dp}{dt}$ die Erhöhung des Druckes, welche notwendig ist, um das Zink flüssig zu erhalten, für Zunahme der Temperatur um 1° bedeutet. Der Siedepunkt von Zink bei atmosphärischem Luftdruck ist 920°, demgemäß $T = 920 + 273 = 1193°$. Für $\frac{dp}{dt}$ hat J. bei dieser Temperatur einen Wert von 0,152 Pfd. für 1 Quadratzoll (= 10,687 g für 1 qcm) gefunden, so daß sich *e* = 451 Cal. für 1 g Zink stellt. Nach dem von Barnes (U. S. Geological Survey, Bull. Nr. 54, 10./3. 1889) für $\frac{dp}{dt}$ gefundenen Wert ist *e* = 388, und J. W. Richards zufolge ist *e* = 426. Das Mittel dieser 3 Werte ist 422; es ist für praktische Zwecke genau genug. *D.*

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäurebädern.

(Nr. 205 048. Kl. 30h. Vom 9./2. 1907 ab.
Max Elb, G. m. b. H. in Dresden. Zusatz
zum Patente 187 948 vom 2./12. 1904.)

Patentsprüche: 1. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Kohlensäurebädern gemäß Patent 187 948, dadurch gekennzeichnet, daß das kohlensäure Salz dem Badewasser unmittelbar, die Säure dagegen, falls sie an sich fest ist, in Pulverform, falls sie flüssig ist, nach vorheriger in bekannter Weise erfolgter Aufsaugung durch ein geeignetes Aufsaugmittel in einer porösen oder perforierten, schmiegenden Umhüllung dem Badewasser zugeführt werden.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die pulvelförmige Säure und das kohlensäure Salz gemeinsam in einer porösen oder perforierten, schmiegenden Umhüllung dem Badewasser zugeführt werden. —

Durch das Verfahren wird vermieden, daß irgend welche freie Säure außer Kohlensäure in das Bad gelangt, weil die freie Säure an der Grenzschicht, die durch die poröse Umhüllung gebildet wird, unter Kohlensäureentwicklung sofort neutralisiert wird. Dies ist von Vorteil, wenn es sich um die Schonung empfindlicher Metallwannen handelt, oder wenn die unmittelbare Berührung der Badenden mit dem sauren Badewasser vermieden werden muß. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung einer krystallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus Glucose und Natriumjodid. (Nr. 204 764. Kl. 12o. Vom 29./3. 1907 ab. Firma J o h a n n A. W ü l f i n g in Berlin. Zusatz zum Patente 196 605. vom 16./3. 1907).¹⁾

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 196 605 geschützten Verfahrens zur Herstellung einer krystallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus Glucose und Natriumjodid, darin bestehend, daß an Stelle des dort als Lösungsmittel verwendeten Äthylalkohols andere Alkohole oder Ketone einzeln oder in Mischung verwendet werden.

Bedingung für die Verwendbarkeit der Lösungsmittel ist, daß Glucose und Natriumjodid in ihnen genügend löslich sind oder doch nur so wenig Wasserzusatz erfordern, daß das Lösungsmittel noch wasserentziehend bleibt. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von Allophansäuresantaloester. (Nr. 204 922. Kl. 12o. Vom 31./8. 1907 ab. Vereinigte Chininfabriken in Zimmer & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Allophansäuresantaloester, darin bestehend, daß man das Santalol in der für Gewinnung der Allophansäureester üblichen Weise in den Ester dieser Säure überführt. —

Die bisher bekannten Santalolester sind durchweg flüssig und daher unbequem zu dosieren und einzunehmen. Das vorliegende Produkt dagegen, das einen Santalolgehalt von etwa 72% besitzt, bildet feine weiße Nadeln vom F. 162° und kann mit Leichtigkeit in Pulverform verabreicht werden. Außerdem ist es geruch- und geschmacklos. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkyliminobarbitursäuren [C,C-Dialkylmalonylguanidinen]. (Nr. 204 795. Kl. 12p. Vom 30./7. 1907 ab. Basler Chemische Fabrik in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkyliminobarbitursäuren (Dialkylmalonylguanidinen), dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonsäuren und ein Guanidinsalz mit 100%iger Schwefelsäure und anderen sauren, stark wasserentziehenden Mitteln behandelt. —

Während nach Patent 158 890 Dialkylmalonsäure mit Guanidin unter Zersetzung heftig reagiert, und man zur Darstellung von Dialkyliminobarbitursäuren aus Dialkylmalonsäuren den Umweg über die Dialkylmalonsäurechloride einschlagen mußte, gelingt nach vorliegendem Verfahren die direkte Kondensation in technisch brauchbarer Weise. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung gallensaurer Salze in trockener, unzersetzer Form. (Nr. 204 959. Kl. 30h. Vom 6./2. 1908 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung gallensaurer Salze in trockener, unzersetzer Form, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise vorgereinigte und zweckmäßig mit Chloroform nachbehandelte Lösung der Salze nach Zusatz von Tragant unter 55° zur Trockne gebracht wird. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung trockner gallensaurer Salze ohne Zersetzung, wäh-

rend die Lösungen dieser Körper bei Temperaturen über 55° gespalten werden, und ihre Konzentration im Vakuum wegen ihres sehr starken Schäumens und, weil sie das letzte Wasser hartnäckig festhalten, technisch nicht möglich ist. Die Zwischenreinigung mit Chloroform hat den Zweck, die letzten, therapeutisch wertlosen Verunreinigungen zu entfernen. Das Produkt ist nahezu geruchlos und leicht dosierbar. *Kn.*

Verfahren zur Gewinnung eines Wundheil- und Blutstillungsmittels aus Tierblut. (Nr. 205 025.

Kl. 30h. Vom 27./7. 1907 ab. Dr. Salo B e r g e l in HohenSalza.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung eines Wundheil- und Blutstillungsmittels aus Tierblut, dadurch gekennzeichnet, daß ungeronnenes, ev. immunisiertes, unter strenger Asepsis entnommenes Tierblut so lange ohne Zusatz fremder Stoffe zentrifugiert wird, bis die roten Blutkörperchen sich von den weißen und dem Blutplasma getrennt haben, worauf nach Entfernung der roten Blutkörperchen die weißen mit dem Plasma zur Gerinnung gebracht werden und schließlich die Trocknung und Pulverisierung der ganzen Masse des abgeschiedenen Fibrins mit dem Serum und dem Rest der weißen Blutkörperchen bei Temperaturen unterhalb 40°, gegebenenfalls noch ihre Vermischung mit anderen Arzneistoffen erfolgt. —

Die Erfindung bezweckt, dem Blut die Schutzwirkung der weißen Blutkörperchen und des Serums gegen die Verbreitung und Wirkung von Krankheitserregern und die festgestellten gleichen Eigenschaften des Fibrins zu erhalten, so daß bei der Wundbehandlung die üblichen chemischen Mittel, die ätzend und reizend wirken und die Widerstandskraft der Körperegewebe herabsetzen, vermieden werden, und die Behandlung der Wunden mit den Stoffen erfolgt, die beim natürlichen Heilungsprozeß wichtig sind. *Kn.*

I. 4. Agrikultur-Chemie.

H. v. Feilitzen. Abfallkalk von Sulfatcellulosefabriken als Bodenverbesserungsmittel für kalkarme Moorböden. (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 37, 729 [1908].)

Ein kalkarmer, schlecht humifizierter Hochmoortorf wurde in Zinkgefäßen teils mit gewöhnlichem gelöschten Kalk, teils mit dem genannten Abfallkalk in drei verschiedenen Mengen gedüngt, die 2000, 4000 und 6000 kg CaO pro Hektar entsprachen. Daneben erhielten die Gefäße eine Grunddüngung mit Superphosphat und Kali und wurden mit Bodenextrakt zur Infektion mit Bakterien geimpft. Zum Vergleich blieb eine Reihe der Gefäße ohne Kalkung; gesät wurde Rotklee, der in den kalkfreien Gefäßen bald zugrunde ging. Im übrigen sind die Endresultate folgende:

	0	2000	4000	6000
Gelöschter Kalk	0	85,7	73,5	78,2
Abfallkalk I	0	104,2	104,5	114,3
Abfallkalk II	0	110,2	112,0	122,7

Der Abfallkalk hat also gut gewirkt und das Mißtrauen der Landwirte gegen ihn ist unbegründet. *Kn.*

¹⁾ Diese Z. 21, 1143 (1908).

H. Briem. Kochsalzdüngungsversuche zu Futterrüben. (Deutsch. landw. Presse 89, 1907.)

Verf. findet die Beobachtung bestätigt, daß die Futterrübe, entsprechend der Zusammensetzung, ein erheblich größeres Bedürfnis nach Chlor und Natrium hat als die Zuckerrübe, und daß sie sich für Kochsalzdüngung dankbar zeigt. *Nn.*

J. C. de Ruyter de Wildt. Der Chlorgehalt des Kainits. (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 37, 728 [1908].)

Bei der Untersuchung des Kainits hat sich gezeigt, daß der Chlorgehalt von Jahr zu Jahr steigt. Man nahm früher einen Kaligehalt von 12,8% und einen Chlorgehalt von 29% an, von letzterem sollten 20% aus dem im Kainit enthaltenen Kochsalz stammen. Von 59 untersuchten Kainitproben zeigte nur eine diesen Chlorgehalt; von den anderen dagegen hatten

	C1
5 Proben	30—35%
18 „	35—40%
24 „	40—45%
9 „	45—50%
2 „	über 50%

Da der Kaligehalt nicht entsprechend niedriger gefunden wurde — also eine Verunreinigung nicht vorliegen kann, so ist zu vermuten, daß der Kainit mit kalireichen Mineralien von hohem Chlorgehalt gemischt wird. *Nn.*

Th. Pfeiffer, A. Heppner und L. Frank. Die Festlegung des Ammoniakstickstoffs durch Zeolithe im Boden. (Mitt. landw. Inst. Breslau 1908.)

Aus Verf. früherer Arbeit war der Schluß gezogen, daß die von den Zeolithen des Bodens absorbierten Ammoniakmengen so fest gebunden werden, daß sie wenigstens zum Teil über die Dauer einer Vegetationsperiode hinaus für die Pflanzenwurzeln unzugänglich bleiben. Mögliche Einwände gegen das Versuchsmaterial ließen die Wiederholung notwendig erscheinen. Es wurde in diesem Falle Apophyllit benutzt, der durch fortgesetztes Behandeln mit 10%iger Chlormalziumlösung in einen „Calciumzeolith“ verwandelt war. Die Versuche wurden in 18 kg fassenden Gefäßen ausgeführt und der Grunddüngung mit Blutmehl, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat und -phosphat und Magnesiumchlorid wechselnde Mengen Calciumzeolith und Calciumcarbonat zugesetzt. Die Calciumcarbonatmengen waren so bemessen, daß ihr Kalkgehalt dem austauschbaren Kalk im Zeolith entsprach. Die bezeichneten Versuchsbedingungen haben in jedem Falle ziemlich bedeutende Stickstoffverluste aufgewiesen, die aber durch den Zeolithzusatz wesentliche Einschränkung erfahren haben. Die Ammoniakbindung durch den Calciumzeolith hat sich somit auch hier bestätigen lassen. *Nn.*

H. Roussel. Die Verwendung von Torf für die Fabrikation von Düngemitteln, von Ammonium- und Salpetersalzen. (Rev. chim. pure et appl. 11, 305 [1908]. Aisne.)

Nicht weniger interessant, als die in Deutschland der Verwertung des Luftstickstoffs gewidmeten Arbeiten sind die Bestrebungen in Frankreich, den Stickstoff des Torfes auszunutzen, Bestrebungen, die im besonderen von Muntz, Girard, Gaillot und Risset verfolgt sind. Verf. gibt in seiner kurzen Studie unter Skizzierung der Apparatur eine Beschreibung der Verfahren zur Um-

wandlung des Torfstickstoffs in Ammoniak und zur Nitrifikation des Ammoniakstickstoffs. *Nn.*

J. G. Maschhaupt. Untersuchung über die Zusammensetzung des Peruguanos zwecks Prüfung auf seine Echtheit. (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 37, 726 [1908].)

Die Guanoproben wurden geprüft auf den Gehalt an Harnsäure, Guanin, Oxalsäure, Schwefelsäure. Nach Verf. ist die Ansicht, daß ein guter Guano einen hohen Oxalsäuregehalt aufweisen muß, nicht richtig. Die Oxalsäure bildet sich erst durch Zersetzung. Man muß unterscheiden:

1. **N o r m a l e r G u a n o:** Das Klima des Fundortes ist warm und trocken; die Exkreme mente trocknen schnell aus und die Zersetzung ist gering, (Oxalsäuregehalt: 2,8; 6,6; 3,2%).

2. **Z e r s e t z t e r G u a n o:** Aus Landstrichen, in denen nur zeitweise Regen fällt; die Exkreme mente werden nach und nach durch Zersetzung der organischen Stoffe verändert (Oxalsäuregehalt: 10,3; 12,4; 12,8%).

3. **A u s g e l a u g t e r G u a n o:** Aus Ländern mit bedeutendem Regenfall oder von Inseln, die zeitweilig vom Meere überflutet werden. Außer Zersetzung der organischen Körper findet Auslau gung statt, bis schließlich nur das unlösliche Tricalciumphosphat zurückbleiben kann (Oxalsäure: 1,3; 0; 0%).

Stickstoffarmer Guano kann durch Mischung mit schwefelsaurem Ammonium auf den richtigen Stickstoffgehalt gebracht werden; die Schwefelsäurebestimmung soll dann den Gehalt des zugesetzten Ammoniumsulfats anzeigen. *Nn.*

M. Popp. Die Wirkung der organischen Stickstoffdüngemittel im Vergleich zum Salpeter. (Landw. Vers.-Stat. 68, 253 [1908]. Darmstadt.)

In den Versuchen, die über die vorliegende Frage in der landw. Versuchsstation Darmstadt ausgeführt sind, hat sich für eine Reihe organischer Stickstoffdünger im Vergleich zum Chilesalpeter (dieser = 100) folgender Wirkungswert ergeben:

Blutmehl	70
Hornmehl	70
Fischmehl	60
Ricinusmehl	60
Fleischmehl	60
Bremer Poudrette	55
Knochenmehl	55
Krottinauers Patentdünger	45
Blankenburger Dünger	45
Melasseschlempedünger	40
Lützeler Fleischdünger	35
Wollstaub	25
Konz. Rinderdünger	20
Ledermehl	10

Nn.

J. Stoklasa. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Funktion des Kalis im Pflanzenorganismus. (Ernährg. d. Pflanze 4, 73, 85 [1908].)

Chlorophyll enthält neben Phosphor und Magnesium auch Kalium, das sich in organischer Bindung findet. Wenn auch die Funktion des Kaliums mit Sicherheit noch nicht bekannt ist, so läßt sich doch voraussetzen, daß das Kalium bei Aufbau und Abbau der Kohlehydrate „durch katalytische Wirkung“ beteiligt ist. So z. B. verläuft der Abbau bei Gegenwart von Kaliumphosphat viel schneller;

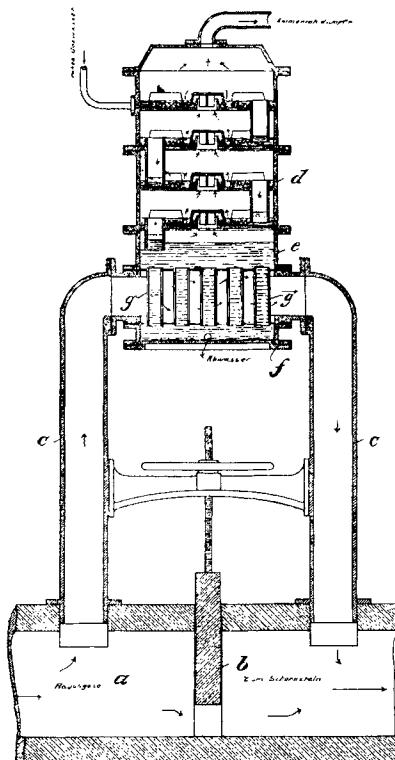
durch Natrium läßt sich das Kalium hierbei nicht ersetzen. Verf. fand auch bei Gerste und Zuckerrübe in den Chlorophyllorganen verhältnismäßig mehr Kalium als in den Wurzeln. Daß Kalium bei der Bildung der Stärke in der Gerstenpflanze eine wichtige Rolle spielt, ist bekannt und wird durch Verf. Versuche bestätigt. Das Kalium hat für den Pflanzenorganismus somit eine große Bedeutung; bei nicht genügender Zufuhr assimilierbare Kalis kann die photosynthetische Arbeit und die Mechanik der physiologischen Verbrennung behindert werden.

Kn.

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

Einrichtung zum Abtreiben von Ammoniak aus Gaswasser. (Nr. 204 858. Kl. 12k. Vom 12./1. 1907 ab. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Einrichtung zum Abtreiben von Ammoniak aus Gaswasser, gekennzeichnet durch den Einbau des Abtriebeapparates in ein Anschlußrohr des Rauchkanals von Retortenfeuerungen, der



zur Regulierung des Übertritts der Feuerungsabgase in das Anschlußrohr mit einem verstellbaren Schieber versehen ist. --

Die Anordnung ermöglicht die Verarbeitung des Ammoniakwassers ohne kostspielige Betriebeinrichtungen und ist daher für kleinere Gasanstalten geeignet. Kn.

Verfahren zur Herstellung von Siliciden des Calciums, Bariums und Strontiums im elektrischen Ofen. (Nr. 204 567. Kl. 12i. Vom 19./5. 1907 ab. Firma Th. Goldschmidt in Essen a. d. Ruhr.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Siliciden des Calciums, Bariums und Strontiums durch Erhitzen von Kalk bzw. Baryt oder Strontian oder deren Salzen mit Silicium im elektrischen Ofen unter Zusatz von einer zerfallende Schlacke ergebenen Flußmitteln. --

Calciumsilicid ist zwar von Moissan bereits hergestellt worden (Berl. Berichte 35, 1106), doch war dabei Kohle anwesend, die auf die Reaktion von Einfluß sein kann, wie sich auch daraus ergibt, daß Moissan das Produkt als hart wie Quarz beschreibt, während kohlefreies Calciumsilicid weich und leicht zu zerschlagen ist. Auch tritt entgegen der Angabe von Moissan bei den Bedingungen des vorliegenden Verfahrens bei Überschuß von Kalk keine Bildung eines Kalisilicats ein, vielmehr ist der Überschuß insofern vorteilhaft, als sich der Calciumgehalt leicht in gewissem Umfang steigern läßt. Wesentlich ist die Hinzufügung eines Flußmittels, durch die es möglich ist, die sonst entstehende feste Kalkschlacke zu einer beim Erkalten zerfallenden Schlacke umzugestalten, aus welcher man die darin enthaltenen Legierungskörper aussieben kann. Kn.

Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und fein verteiltem Wasser oder Wasserdampf über Torf. (Nr. 205 006. Kl. 12k. Vom 15./1. 1907 ab. Gilbert Ward Ireland und Herbert Stanley Sugden in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und fein verteiltem Wasser oder Wasserdampf über Torf bei einer 500° nicht übersteigenden Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei auf mechanischen Wege bis auf einen Gehalt von 65—70% Wasser entwässerten Torf verwendet. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß für die Darstellung von Ammoniak durch Überleiten von Luft und fein verteiltem Wasser oder Wasserdampf bei höherer Temperatur über Torf (Pat. 175 401 und 176 616) der Wassergehalt des Torfs von Wichtigkeit ist. Die Gewinnung von lufttrockenem Torf ist sehr umständlich und kostspielig und liefert außerdem je nach den klimatischen Verhältnissen sehr wechselnde Resultate. Nach vorliegendem Verfahren erhält man dagegen eine Torfmasse von gleichmäßiger Beschaffenheit, die zur Ammoniakdarstellung bequem verwendbar ist. Die Regulierung der Reaktionstemperatur bei letzterer Operation ist wesentlich einfacher, und die Temperatur braucht auch nicht so hoch gehalten zu werden wie bei lufttrockenem Torf, wodurch die Ausbeute an Ammoniak gesteigert wird. Kn.

Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen. (Nr. 205 018. Kl. 12i. Vom 3./11. 1907 ab. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Gelsenkirchen. Zusatz zum Patente 196 112 vom 4./2. 1906¹⁾).

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen gemäß Patent 196 112, dadurch gekennzeichnet, daß

¹⁾ Diese Z. 21, 1084 (1908).

die Abkühlung des aus den nitrosen Gasen und dem Wasser bzw. Wasserdampf erhaltenen Gasgemisches unter Anwendung künstlich erzeugter Kälte bis unter 0° geschieht. —

Das Verfahren des Hauptpatentes, bei dem den heißen nitrosen Gasen zur Kondensation Wasser oder Wasserdampf in solcher Menge zugesetzt wird, daß erst bei einer unter 100° liegenden Temperatur die Ausscheidung von Salpetersäure beginnt, liefert nur eine Säure von höchstens 53%. Nach vorliegendem Verfahren erhält man sofort eine 60%ige Säure, welche einer weiteren Konzentration nicht bedarf, so daß die entsprechende Apparatur erspart wird.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Natriumpersulfat durch Elektrolyse von Natriumbisulfat. (Nr. 205 069. Kl. 12i. Vom 14./6. 1907 ab. *Ver-einigte chemische Werke, A.-G. in Charlottenburg.*)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Natriumpersulfat durch Elektrolyse von Natriumbisulfat, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Abscheidung des entstandenen Natriumpersulfats in körniger Form dem Elektrolyten geringe Mengen von Kalisalzen zusetzt.

2. Die Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kalisalze von salzbildenden Cyanverbindungen verwendet. —

Durch das Verfahren wird vermieden, daß sich das Natriumpersulfat in feiner schlammiger Verteilung abscheidet, wodurch seine Isolierung erschwert und stark saure, leicht zersetzbare Produkte von geringem Persulfatgehalt erhalten werden. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung haltbarer, fester Entfärbungs- und Reduktionspräparate. (Nr. 205 075. Kl. 12i. Vom 15./9. 1906 ab. [Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung haltbarer, fester Entfärbungs- und Reduktionspräparate, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserfreie Bisulfite oder Metasulfite mit Zinkstaub mischt. —

Nach dem englischen Patent 1116/1902 erhält man ein Reduktionsprodukt durch Mischen mit Zinkstaub mit getrockneten Körpern, die sich erst bei der Berührung mit Wasser zu schwefliger Säure oder Alkalibisulfiten umsetzen, während nach vorliegendem Verfahren durch die unmittelbare Mischung von Zinkstaub mit Bisulfiten oder Metabisulfiten Reduktionsmittel von großer Haltbarkeit und Wirksamkeit erhalten werden. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung eines Oxydationsmittels. (Nr. 205 200. Kl. 12n. Vom 15./1. 1907 ab. *Paul Wack. in Straßburg i. E.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Oxydationsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß Braunstein bei Gegenwart von Manganosulfat in Schwefelsäure gelöst wird. —

Die Benutzung von Braunstein und Schwefelsäure zur Oxydation besonders von aromatischen Methylgruppen hat den Nachteil, daß der Braunstein nicht in Lösung ist, und die Oxydation nur langsam vor sich geht. Das Produkt des vorliegenden Verfahrens enthält den Braunstein in löslicher Form, so daß man schnell und bei niedriger Temperatur arbeiten kann. Das Oxydationsmittel ist in festem Zustande bei Abschluß von Feuchtigkeit unveränderlich und daher versandfähig. *Kn.*

II. 4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien.

H. Rösler. Über Kaolinbildung, einige Worte zur neuesten Literatur. (Z. prakt. Geol. 16, 251 [1908]; nach Sprechsaal 41, 661—663. 19./11. 1908. Berlin.)

Verf. kritisiert die Arbeiten von E. R a m a n n (Bodenkunde, 2. Aufl., Berlin 1905), E. W ü s t (Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1907, Nr. 3; Z. prakt. Geol. 15, Nr. 1), V. S e l l e (Diss. Halle 1907, vgl. Sprechsaal 40, 463) und H. S t r e m m e (Z. prakt. Geol. 16, Nr. 3, vgl. Sprechsaal 41, 275). Die von R a m a n n aufgestellte „Grauerden“theorie, nach der die ausbleichende Verwitterung der Gesteine durch Humus- und Kohlensäure unter Moorbedeckung usw. mit Kaolinisierung identisch ist, wird von den genannten Forschern angenommen. R a m a n n hat aber weder einen mikroskopischen, noch einen analytischen Beweis für die Grauerdekaolinisierung erbracht. Der von S t r e m m e versuchte chemische Beweis ist nicht gelungen, denn die von ihm untersuchten zersetzen Gesteine sind keine Kaoline. Auch der Gehalt von Kaolinerden an organischen Stoffen ist kein Beweis für die Moorverwitterung. Die Arbeiten von W ü s t und S e l l e beziehen sich ausschließlich auf das Vorkommen von Halle und lassen keine Verallgemeinerung zu; auch sind die Beweismittel unsicher. Nach Ansicht des Verf. „schwebt die „Grauerden“theorie nach wie vor unbewiesen in der Luft. Jene Theorie, welche die Kaolinbildung auf pneumatolytische und pneumatohydrotogene Vorgänge zurückführt, bleibt unwiderlegt. Die alte, unhaltbare Theorie, daß Kaolin ein Produkt normaler Verwitterung sei, wird erfreulicherweise nicht mehr so häufig wie früher verfochten.

M. Sack.

H. Stremme. Über Kaolinbildung. Eine Entgegnung an Herrn H. Rösler. (Z. prakt. Geol. 16, 443 [1908]; nach Sprechsaal 41, 673—675. 26./11. 1908. Berlin.)

In Röslers Kritik (Z. prakt. Geol. 16, 251; Sprechsaal 41, 661) einiger neuerer Arbeiten über die Kaolinbildung fehlt der Nachweis, daß die Kaolinisierung wenigstens in einer Anzahl von Fällen ausschließlich auf pneumatolytische und pneumatohydrotogene Vorgänge zurückgeführt werden muß. Rösler selbst hält es (N. Jahrb. 1902, Beil. 15, 231—393; Ref. Sprechsaal 1902, Nr. 21 bis 23) nur für wahrscheinlich, daß die Kaolinisierung durch postvulkanische Prozesse herbeigeführt worden ist. Der Nachweis, daß die im Kaolin vorkommenden Mineralien im unzersetzen Gesteine nicht vorhanden waren, ist fast unmöglich zu erbringen, und die Neubildung dieser Mineralien kann vielfach nur durch Hypothesen erklärt werden. Verf. glaubt den Beweis erbracht zu haben (Z. prakt. Geol. 1908, März), daß von postvulkanischen Faktoren am ehesten Säuerlinge Kaolinisierung hervorbringen können. Unter allen kaolinbildenden Agenzien enthält das Moorwasser die am meisten geeigneten Faktoren, um Eisen, Magnesia, Kalk und die Alkalien bis zur Kaolinbildung aus den Gesteinen fortzuführen. Nach Ansicht des Verf. „schwebt die Theorie, welche die Kaolinbildung auf pneumatolytische und pneumatohydrotogene Vor-

gänge zurückführt, nach wie vor unbewiesen in der Luft.

M. Sack.

Kalksilicate und Kalktonerdesilicate. (Sprechsaal 41, 645—646. 12.11. 1908.)

Referat über die Abhandlungen von H. Phippi: „Schmelz- und Lösungsversuche in der Reihe Kalkkieselsäure“ (Diss. Berlin 1908) und M. Theusner: „Beiträge zur Erweiterung der bisherigen Kenntnisse von der Konstitution natürlicher und künstlicher Schlacken“ (Diss. Berlin 1908). Phippi bestimmt die Schmelzpunkte von Kalkkieselsäureschmelzen verschiedener Zusammensetzung und das Verhalten der Schmelzen zu Wasser, Kalilauge, Salzsäure und Chlorammonium- und Zinklösung. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurden die Kegel aus den betreffenden Massen in einem elektrischen Kohlewiderstandsofen umgeschmolzen; die Temperaturen wurden mit Segerkegeln und Pyrometern bestimmt. Die Schmelzpunkte sind:

Trisilikat $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	1410—1420°
Bisilikat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1490—1500°
Sesquisilikat $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	1450°
Singulosilikat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1920—1930°
Subsilikat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1960—1970°

Die „technischen Schmelzpunkte“ (Temperatur des Flüssigwerdens der Gemische) wurden in Kohletiegeln ermittelt; sie sind um ca. 20° höher oder gleich den Kegelschmelzpunkten. Die Löslichkeitsversuche ergaben folgendes: Alle Kalksilicate werden durch Wasser zersetzt, um so leichter, je mehr CaO sie enthalten. Dabei ist die Menge der in Lösung gehenden SiO_2 viel kleiner als die des Kalkes. $1/10\text{-n. HCl}$ zersetzt die Kalksilicate noch schneller; der ganze Kalk und die meiste SiO_2 gehen in Lösung. Durch $1/10\text{-n. KOH}$ wird der Kalk weniger, die SiO_2 mehr als durch reines Wasser gelöst. Durch gesättigte Chlorammonium- und 10%ige Zinklösung werden die kalkreichen Silicate quantitativ, die kieselsäurerichen weniger zersetzt. Durch mehrstündigiges Überleiten von H_2S bei 650° lässt sich der freie Kalk in den kalkreicherem Silicaten nachweisen, aber nicht quantitativ bestimmen. — Die Resultate der Arbeit von Theusner sind folgende: Die Löslichkeit der frisch granulierten Hochofenschlacken in 2%iger Citronensäurelösung, Ammoniumcitratlösung und gesättigter Chlorammoniumlösung ist größer als die der langsam erkalteten Schlacken und nimmt beim Lagern ab. Am stärksten löst Citronensäure, am schwächsten Chlorammoniumlösung. Je basischer die Schlacken sind, desto mehr werden sie angegriffen; Kalk geht hauptsächlich in Lösung. Freier Kalk ist in den Schlacken nicht vorhanden. Die weniger basischen Schlacken enthalten Krystalle, die wahrscheinlich aus Melilit (Al₂O₃ · 7CaO · 5SiO₂) bestehen. Es wurden künstliche Schlacken in verschiedenen Verhältnissen von SiO_2 , Al₂O₃ und CaO zusammengeschmolzen und die Schmelzpunkte bestimmt. Durch die Lösungsmittel werden auch hier die kalkreichsten am stärksten angegriffen. Wasser löst auch Tonerde und Kieselsäure, Ammoniumchlorid und -citrat nur Kalk. Freier Kalk ist in den Schmelzen nicht enthalten. Dünnschliffe von Schmelzen und Schlacken wurden in polarisiertem Lichte untersucht.

M. Sack.

Feuerbeständiges Porzellan. (Sprechsaal 41, 675. 26.11. 1908.)

M. Lewellyn Bell (Trans. Am. Cer. Soc. 9, [1907]) versuchte, ein Porzellan herzustellen, das plötzlichen Temperaturwechsel vertragen kann. Die nach den Angaben von Borrby hergestellten Massen (57,59% Tonsubstanz, 18,01% Quarz, 19,27% Feldspat, 1,56% Eisenoxyd und 3,56% Kalk) wurden zu Tiegeln geformt und auf SK 9 glatt gebrannt. Sie zersprangen, wenn man sie rotglühend in Wasser tauchte. Durch Änderung des Tonerde- und Kalkgehalts wurde festgestellt, daß Massen mit 20—27% Korund und mit weniger als 3% CaO sich günstiger verhalten. Feinere Mahlung des Korunds hilft nichts, dagegen wurden durch Ersatz des Korunds durch Aluminiumhydroxyd weiße, durchscheinende, porzellanähnliche Stücke erhalten, von denen diejenigen mit 20—30% Al(OH)₃-Gehalt die Prüfung am besten bestanden. M. Sack.

E. Hielscher. Einiges über die Anfertigung von Schamottestopfen und -ausgüssen für Stahlgiessereien. (Tonind.-Ztg. 32, 2071—2072. 26.11. 1908¹⁾.)

An die Stopfen und Ausgüsse in Gießpfannen werden die höchsten Anforderungen gestellt; sie müssen gut geformt sein und eine hohe Feuerfestigkeit und genügenden Widerstand gegen mechanische Einflüsse aufweisen, was durch richtige Auswahl der Rohtone und genügend hohen Brand erreicht wird. Unter diesen Gesichtspunkten bespricht Verf. die Anfertigung (Mischen, Mauken, Formen, Pressen) der Stopfen und Ausgüsse.

M. Sack.

P. Rohland. Über die Oxydation des Eisens und den Eisenbeton. (Tonind.-Ztg. 32, 2049. 21.11. 1908. Stuttgart.)

Das zu einem Bogen von Eisenbeton verwendete angerostete Eisen erwies sich, als der Bogen nach einem Jahre zerbrochen wurde, als ganz blank. Dieselbe Erscheinung wurde durch Versuche im Kleinen festgestellt. Sie beruht wahrscheinlich auf der alkalischen Reaktion des vom Zementmörtel während des Abbindens hydrolytisch abgespaltenen Kalkhydrats auf das Eisenoxyd, da das Eisen, im Gegensatz zu anderen (deshalb zum Betonbau unbrauchbaren) Metallen, von alkalischen Flüssigkeiten nicht oxydiert wird.

M. Sack.

H. Colloseus. Das Colloseusverfahren. Erwiderung auf die Abhandlung Dr. Passows. (Tonind.-Ztg. 32, 2092—2097, 2136—2140. 28.11. und 5.12. 1908.)

Verf. widerlegt an Hand ausgedehnter, im Großbetriebe vorgenommener Versuche die an seinem Verfahren von Passow (Tonind.-Ztg. 32, 1870, 1915, 1968) geübte Kritik. Schlacken eines Abstichs wurden nach Passow und des Verf. Verfahren nebeneinander behandelt und die Produkte in unparteiischen Laboratorien untersucht. Aus den Festigkeitsproben dieser und anderer nach dem D. R. P. 185 534 hergestellten Zemente ergibt sich die Brauchbarkeit des Colloseusverfahrens und die Unmöglichkeit, mit Luft, Dampf oder Wasser zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Die Behauptung Passows, das Colloseusverfahren beruhe auf der Erzeugung eines Gemisches von gläseriger und entglaster Schlacke, wird in einzelnen

¹⁾ Diese Z. 22, 170, (1909).

Punkten widerlegt. Die Behauptung, daß die Colloseuszemente kein Lagern vertragen, ist auf Grund eines Laboratoriumsversuchs aufgestellt worden und ist falsch, wie durch die Festigkeitsproben verschiedener Colloseuszemente gezeigt wird. Die Versuche und Tabellen von Passow werden eingehend kritisiert. Die Behauptung Passows, Verf. hätte bezüglich der Wirkung von Gips- und Kalkzuschlägen etwas verheimlicht, wird zurückgewiesen, und durch Versuche wird gezeigt, daß die gewünschte Wirkung tatsächlich durch die Einspritzung von Salzlösungen erzielt wird, und daß der geringe Zusatz (1%) von Kalkhydroxyd nur unter Umständen eine gewisse Verbesserung bedingt. Die Versuche Passows berechtigen nicht zu allgemeinen Schlußfolgerungen, da sie unzureichend und zum Teil widersprechend sind. *M. Sack.*

H. Passow. Das Colloseusverfahren. Erwiderung auf Dr. H. Kühl's Betrachtungen. (Tonind.-Ztg. 32, 2140—2142. 5./12. 1908. Blankenese¹.)

Der Kernpunkt des Angriffs des Verf. auf das Colloseusverfahren, daß die nach demselben hergestellten Hercynia- und Albazemente ohne Zuschläge unbrauchbar wären, ist nach seiner Ansicht von Kühl (Tonind.-Ztg. 32, 2046) nicht berücksichtigt worden. Der Einwand gegen die Erhärzungstheorie des Verf. ist insofern nicht stichhaltig, als Verf. selbst von der endgültigen Lösung dieser Frage weit entfernt zu sein glaubt. Unter der glasigen und entglasten Schlackenmodifikation werden keine definierten chemischen, sondern physikalische Begriffe verstanden, und eine dritte Zustandsform wird wohl nicht möglich sein. Daß Verf. die Rolle des Gipses offen gelassen habe, ist nicht richtig, vielmehr ist von ihm darauf hingewiesen worden, daß die Zutreibung von Gips zu glasigen Schlacken, welche etwas von der Alkali abspaltenden, entglasten Form enthalten, eine große Steigerung der Güte bewirkt. Die Kühl'sche Impfhypothese wird durch die Praxis widerlegt; jedenfalls läßt sich mit Kochsalz, Seewasser u. ähnlichem derselbe Erfolg wie mit den Salzen des Colloseuspatentes erreichen. Die Annahme des Verf. dagegen, daß die Erzeugung eines möglichst großen Bestandteils an glasiger Schlacke von Wichtigkeit ist, findet im mikroskopischen Bilde ihre Bestätigung. *M. Sack.*

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

Kokaofen mit senkrechten, paarweise am oberen Ende miteinander in Verbindung stehenden Heizzügen, Gaszuführung von oben und abfallender Richtung der Flammen, der den Betrieb mit oder ohne Gewinnung der Nebenerzeugnisse, sowie in letzterem Falle mit oder ohne Vorwärmung der Luft ermöglicht. (Nr. 204 515. Kl. 10a. Vom 23./12. 1906 ab. *Victor Dominique Fernand Fieschi in Douai Frankr.*)

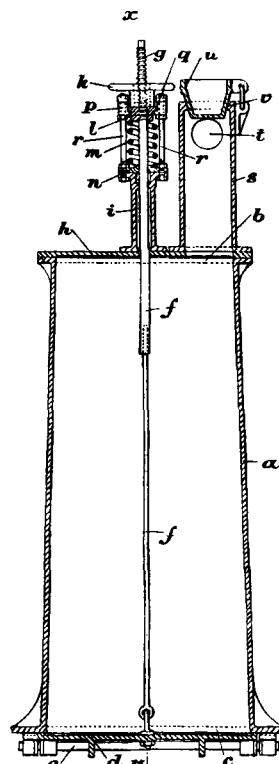
Patentanspruch: Koksofen mit senkrechten, paarweise am oberen Ende miteinander in Verbindung stehenden Heizzügen, Gaszuführung von oben und

abfallender Richtung der Flammen, der den Betrieb mit oder ohne Gewinnung der Nebenerzeugnisse, sowie in letzterem Falle mit oder ohne Vorwärmung der Luft ermöglicht, dadurch gekennzeichnet, daß jeder der Heizzüge mit einem von außen regelbaren Gaseinlaß, der abstellbare Verbindungen nach der Ofenkammer und der Rückleitung der Gase aus der Anlage zur Gewinnung der Nebenerzeugnisse hat, sowie mit einem Lufteinlaß versehen ist, der abstellbare Verbindungen mit der Außenluft und den Regeneratoren hat. —

Die Erfindung stellt eine neue Vereinigung bekannter Einrichtungen dar, die die verschiedenen Betriebsarten vorteilhafter auszuführen gestattet. Die Vorteile liegen in der ausschließlichen Bewegung der Gase in senkrecht absteigender Richtung und Verteilung der Verbrennung auf zahlreiche Heizzüge, wobei aber der Ofen nicht nur ohne Gewinnung der Nebenerzeugnisse betrieben werden kann, sondern auch mit deren Gewinnung und ev. Vorwärmung der Brennluft mittels Regeneratoren, wobei man bei sämtlichen drei Gebrauchsarten einen übereinstimmenden Ofengang hat. Die Regelung und Überwachung ist erleichtert, da jeder Heizzug in seiner ganzen Ausdehnung beobachtet werden kann. Durch die Anordnung der Heizzüge ist die völlige Gleichmäßigkeit der Beheizung gesichert. Ein Ausführungsbeispiel ist in der Patentschrift dargestellt. *Kn.*

Retorte zur Destillation von Kohle u. dgl. mit elastisch gegen die Ausbringöffnung gepreßtem Verschlußboden. (Nr. 204 902. Kl. 10a. Vom 16./5. 1907 ab. *Thomas Parker in London.*)

Patentanspruch: Retorte zur Destillation von Kohle u. dgl. mit elastisch gegen die Ausbringöffnung gepreßtem Verschlußboden, dadurch gekennzeichnet, daß die Anpressung des Bodens an die Öffnung durch eine auf dem oberen Deckel der Retorte sitzende, mit dem Boden verbundene Feder bewirkt wird. —



Bodenplatte d wird die Feder m zusammengedrückt, die infolgedessen die Ausbringöffnung elastisch verschließt und gleichzeitig die Zusammenziehung oder Ausdehnung der Stange f ausgleicht.

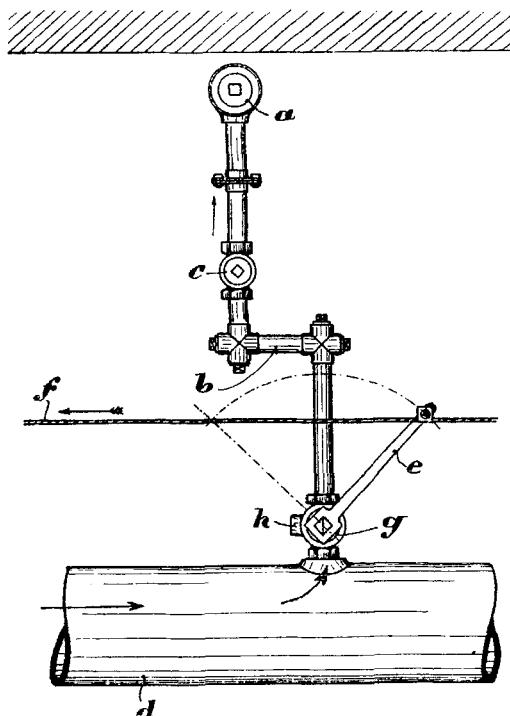
Kn.

Selbsttätige Zugwechselvorrichtung für Regenerativkoksofen u. dgl., bei der die Gasleitung vor dem Wechseln abgestellt wird und die Luft- und Rauchschieber gemeinsamen Antrieb besitzen.

(Nr. 204 443. Kl. 10a. Vom 18./12. 1907 ab.

Heinrich Koppers in Essen [Ruhr].)

Patentanspruch: Selbsttätige Zugwechselvorrichtung für Regenerativkoksofen u. dgl., bei der die Gasleitung vor dem Wechseln abgestellt wird, und die Luft- und Rauchschieber gemeinsamen Antrieb haben, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehäuse der in bekannter Weise als Dreiweghähne ausgebildeten Gasabsperrhähne g der einzelnen Heizwände mit einem seitlichen offenen Rollansatz h versehen sind, so daß sie in derjenigen Stellung, in der die Hähne



die Gasleitung absperren, gleichzeitig den zugehörigen Gasverteilungskanal mit der Außenluft in Verbindung setzen.

Das bei der Umsteuerung in den Gasverteilungskanälen stehen bleibende Gas wechselt sich allmählich gegen Verbrennungsmstoffe aus, und an der Berührungsstelle entstehen Kohlenstoffabscheidungen, die es erfordern, von Zeit zu Zeit Luft zur Verbrennung dieses Kohlenstoffs durch die Gasverteilungskanäle strömen zu lassen. Dieser Luftzutritt wird durch die vorliegende Vorrichtung innerhalb des Betriebes regelmäßig und zwangsläufig herbeigeführt, bleibt aber so gering, daß er den regelrechten Ofenbetrieb nicht beeinflußt.

Kn.

II. 12. Zuckerindustrie.

F. G. Wiechmann. Refraktometerstudien. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 58, 1083—1093. Dezember 1908. Brooklyn.)

Vor Benutzung der refraktometrischen Methode wurde vom Verf., um eine befriedigende Vergleichsbasis der totalen Trockensubstanzmengen in Zuckerprodukten zu gewinnen, eine Anzahl von Wasserbestimmungen in Rohzuckern und in raffinierten Zuckern ausgeführt, und zwar einerseits im Lufttrockenschrank bei 100°, andererseits im Vakuumtrockenschrank bei 660 mm und 70°. Die im letzteren erhaltenen niedrigeren Zahlen sind die zuverlässigeren, weshalb in allen Fällen, in denen Refraktometerangaben mit Trockenbestimmungen zu vergleichen sind, die Vakuumtrockenmethode vorgezogen werden sollte. Es wurden dann mittels des Refraktometers sorgfältige Bestimmungen in festen und halbfesten Zuckern, sowie in Sirupen ausgeführt, welche jedoch keine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Refraktometermethode und der direkten Austrocknungsmethode zeigten. In den raffinierten Zuckerprodukten wichen die durch das Refraktometer gefundenen Werte von den in Vakuumtrockenschrank gefundenen um bis zu 1,0% ab; in 43% der Fälle waren sie höher, in 57% niedriger als die letzteren. Bei den Sirupen waren alle Refraktometerwerte höher, und zwar von 1,74 bis 2,29%, während hier die Übereinstimmung zwischen den Vakuumtrockenschrankwerten und den beobachteten Aräometerangaben genügend waren (0,11—0,69%). Die Refraktometermethode wurde darauf mit Lösungen bekannter Stärke, die aus hochgradigen Zuckern hergestellt wurden, geprüft. Auch hier wurden durchweg zu hohe Werte gefunden (Durchschwittswert 0,39%), die jedoch nicht darauf zurückzuführen sind, daß die vierten Dezimalstellenwerte nur abgeschätzt werden mußten, wenngleich ein Unterschied von 2 an dieser Stelle schon eine Differenz von 0,1% in dem Ergebnis bedingt. Für eine dauernde Anwendungsmöglichkeit des Refraktometers in der Zuckerindustrie ist vor allem nötig, eine genaue Tabelle der Berechnungswerte chemisch reinen Zuckers bei einer gewählten Standardtemperatur, z. B. 20°, aufzustellen.

pr.

Eug. Stuyvaert. Die Saturation der Rübensaft. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 58, 1051—1082. Dezember 1908. Brüssel.)

Wie die bereits früher (diese Z. 21, 2594 [1908]) referierte Abhandlung, so ist auch diese ein Beitrag zum Handbuch der Rübenzuckerfabrikation, welches die chemisch-technische Gesellschaft für Zuckerindustrie in Belgien herauszugeben beabsichtigte. Sie behandelt im eingehenden zunächst die Kalkbehandlung, unter Berücksichtigung der zu verwendenden Kalkmenge, Kalkform (Trockenkalk und Kalkmilch), Temperatur und Dauer der Berührung zwischen Rohsaft und Kalk, sowie die Verlangsamung und Unregelmäßigkeiten der Scheidung. Hierauf wird die Ausführung der ersten Saturation eingehend erörtert, die günstigsten Bedingungen in der Anlage, Form und Einrichtung der Pfannen nebst Kohlensäuregasverteilern und Schaumzersetzungsklarlegern klargelegt und schließlich ebenfalls die Gründe für Verlangsamungen, Schwierigkeiten und Unregelmäßigkeiten bei dieser Station der Zucker-

fabrikation behandelt. Als günstigste Ergebnisse für die Praxis wird die Anwendung von 2—2,5 kg gebrannten Kalkes pro 100 kg verarbeiteter Rüben empfohlen, welche sowohl in Form von Oxyd, wie auch von Kalkmilch ohne Unterschied der reinigenden Wirkung genommen werden können. Die Scheidung wird am besten bei hoher Temperatur ausgeführt, die Säfte vor der Kalkgabe auf 75—85° vorgewärmt und mit dem Kalk vor dem Einblasen von Kohlensäure während 10—15 Minuten in Beziehung gelassen. Nach den Ergebnissen der Praxis erhält man für die erste Saturation das Optimum, wenn man bei normalen Säften mittlerer Dichte die im Saft belassene Alkalität auf 0,1 g CaO pro 100 ccm festlegt und die Saturation so schnell als möglich durchführt. — Auch diese Abhandlung enthält wertvolle, für den Betriebsleiter wichtige Einzelheiten, die eine Lektüre dringend empfehlen.

pr.

H. Rousset. Zucker und Melasse. Industrielle Krystallisationsverfahren für Zucker in unreiner Mutterlauge. (Rev. chim. pure et appl. 11, 419 bis 428. 6/12. 1908.)

Verf. gibt eine Zusammenstellung der Verfahren, mit Hilfe deren die schnelle Scheidung der Füllmasse in Zucker und Melasse ermöglicht wird, unter Berücksichtigung verschiedener Systeme der Maxaxage und Abkühlung und empfiehlt, die in der Zuckerindustrie bewährten Krystallisationsmethoden auch in die chemische Großindustrie einzuführen.

pr.

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

Hugo Ditz. Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung auf Cellulose. II. Die Beziehungen des gebildeten Celluloseperoxyds zu den anderen Reaktionsprodukten und der Chemismus des Oxydationsvorgangs. — Reaktion der Oxycellulose mit N e s s l e r s c h e m Reagens.

Bei vergleichsweiser Einwirkung von Wasserstoffperoxyd neutral und in saurer Lösung, ferner von Ammoniumpersulfat in saurer Lösung auf Cellulose zeigte es sich, daß nur Ammoniumpersulfat, nicht aber Wasserstoffperoxyd Celluloseperoxyd und aktivierten Sauerstoff entstehen läßt. — Beim Auswaschen peroxydhaltiger Produkte mit siedendem Wasser wurde beobachtet, daß organische Substanz wahrscheinlich Oxycellulose in Lösung geht. — Oxycellulose gibt mit N e s s l e r s Reagens sofort Graufärbung, bei Hydrocellulose und Cellulose tritt diese Graufärbung nur sehr schwach und langsam auf und ist vielleicht auf die in Cellulose und Hydrocellulose meist vorhandenen kleinen Mengen Oxycellulose zurückzuführen. — Bei der Bildung des Peroxyds wird Sauerstoff aktiviert, und zwar von Baumwolle und Sulfitecellulose in geringerem Maße als bei Leinwand- und Filtrerpapier, zugleich werden erhebliche Mengen Kohlensäure gebildet. Das gleichzeitige Auftreten von Peroxyd und aldehydartigem Oxydationsprodukt (Oxycellulose) ist schon öfter bei spontanen Oxydationen (Äthyläther) beobachtet worden. Ob die Cellulose oder

die Oxycellulose in das Peroxyd übergeht, muß dahin gestellt bleiben.

x.

E. Belani. Normen für die Prüfung und den Kauf von Füllstoffen. (Papierfabrikant 6, 2826 bis 2828; 2881—2883; 2941—2945 [1908].)

I. K a o l i n untersuchung. Die Weiße bestimmt man durch Vergleich glatt gestrichener Proben mit Normalmustern oder analog durch Aufschlämmen mit Glycerin nach Klemm. Die Ware soll mindestens so weiß wie der Halbstoff sein bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt. Genauer im Photometer. Prüfung auf Reinheit von Sand und Glimmer durch Aufschlämmen. Untersuchung auf Beimengung von organischen Stoffen (Fasern) und Ultramarin im Mikroskop, auf Eisengehalt mit Ferrocyanikum. Kaolien können auch lösliche Kalksalze enthalten, sind dann aber zu beanstanden. Feinheitsgrad durch Sieben mit Sieb Nr. 60. Wasserverlust durch Trocknung bei 100°, darf bei böhmischen Kaolinen maximal 5%, bei englischen Streichkaolinen 12% betragen. Glühverlust durchschnittlich 12%. Plastizität durch Sedimentieren in einem Gemisch von gleichen Teilen Glycerin und Wasser (Versuche mit Einsenken eines Gewichtes in Kaolin-Glycerinteig sind noch nicht abgeschlossen). Die Ausbeute an Kaolin im Papier sollte 65% betragen.

II. T a l k u m. Weiße : Vergleich der glatt gestrichenen Probe mit dem Normalmuster. Reinheit : Prüfung auf Gips und kohlensauren Kalk, auf Glimmer durch Beleuchtung in zwei Ebenen. Feinheitsgrad : 0,2 mm größter Durchmesser der Schuppen. Wassergehalt : einige Prozente Luftfeuchtigkeit. Glühverlust normal 4%. Ausbeute 75%. Spez. Gew. 1,6—1,7.

III. A s b e s t i n e. Weiße wie bei II. Reinheit : Prüfung auf Ultramarin, Gips und Kalk. Mahlung : Die Stäbchen sollen ca. 80 mm Länge haben. Wassergehalt ca. 1,3%. Glühverlust ca. 5,5%. Ausbeute 70%.

IV. G i p s. Weiße : Aufstreichen, Schlämmen, photometrisch. Reinheit : Prüfung auf Kreide, Kaolin, Ultramarin und Schwefelcalcium. Mahlung : Die größten Stücke dürfen nicht über 15 μ im Durchmesser haben. Wassergehalt für natürlichen Gips scharf gebrannt 0,5—2%, künstlich gefällter Gips (Nadeln unter dem Mikroskop) 21% Wasser. Glühverlust 0,5—1,75% bzw. 21%. Wasserlöslichkeit 1:500 oder 1:400—460 (bei präcipitiertem Gips), Ausbeute 58 bzw. 70,2% unter Berücksichtigung der Wasseraufnahme und Wasserlöslichkeit.

V. K r e i d e. Wird kaum noch verwendet, da sie schädliche Kalkseifen liefert.

VI. S c h w e r s p a t. Als Pulver wenig im Handel, mehr in Teigform. Im Holländer durch Wechselzersetzung von BaCl_2 und Na_2SO_4 erzeugt. Weiße : Vergleich mit Normalmuster. Reinheit : Die Schlämmprobe muß völlige Freiheit von Sand ergeben. Wassergehalt etwa 24—20%. Säuregehalt; Blancfixe darf blaues Lackmuspapier nur schwach und langsam röten.

VII. G l a n z w e i ß. Aus Kalkmilch und schwefelsaurer Tonerde. Für Chromo und Kunstdruckstrich in Teigform. Prüfung wie bei VI. auf Weiße, Reinheit, Wassergehalt und alkal.

Reaktion (rotes Lackmuspapier). Trockengehalt normal 34%.

VIII. Satinwhite (Glanzweiß in Pulver) Ge- menge von Gips und kohlensauren Kalk. Stört die Leimung durch Bildung von Kalkseifen.

IX. Kohlensaurcs Magnesium. Selten als Magnesit angewendet. Häufiger Fällung im Holländer aus Soda und Magnesiumsalzlösung. Die gefällten basischen Carbonate geben 60% Ausbeute. Die alkalische Reaktion beeinträchtigt die Leimfähigkeit. Als Zusatz zum Zigarettenpapier befördert es das Fortglimmen, als Zusatz zum Löschpapier vergrößert es die Saughöhe. Beurteilung wie bei Talcum und Gips.

X. Kohlensaurcs Baryum. Selten als Withcrit, häufiger durch Fällung aus Soda und Chlorbarium. Nur für Papiere, bei denen es auf Leimfestigkeit nicht ankommt. Beurteilung wie bei Gips.

XI. Stärke. Weiße: Vergleich nicht in den blau ausgeklebten Schachteln, sondern an herausgeschütteten Proben auf weißer Unterlage. Soll keinen gelblichen Stich besitzen. Reinheit: Prüfung auf Eisen, auf Glimmer und Sand im Mikroskop (schwachgelbe Jodjodkalilösung färbt diese nicht an), Auffärbung mit Ultramarin, Smalte und Berliner Blau: Die Farbe bleibt bei der Verzuckerung der Stärke zurück; ebenso Zusatz von Stearin, Paraffin. Verfälschungen mit Kaolin, Kreide, Schwefelpat durch die Aschenprobe, normal 0,6% Asche. Rohcellulose kann in 5%igem Kleister bei durchfallendem Licht oder im Mikroskop erkannt werden. Feinheit der Mahlung: Messung im Mikroskop. Wassergehalt: Lufttrocken 17—18% („börsenmäßige Usance“ 22%), grüne Stärke 35% und mehr. Bestimmung bei 110°. Ausbeute 70%, verkleistert 80%. Prüfung der Verkleisterungsfähigkeit durch Vergleich gleich starker Lösungen auf Konsistenz und Klebevermögen.

XII. Protomol. Abfälle der Reisschäle-reien, gelblich, geringeres Klebevermögen als Stärke.

XIII. Gelatine. Weiße: Vergleich 5%iger Lösungen bei 45°. Reinheit desgleichen. Ausgiebigkeit: Spindeln der auf 45° gekühlten Lösung mit dem Aräometer. Gelatinerfähigkeit. Widerstand gegen Daumendruck oder Belastung einer Normalfläche bis zum Einriß der Oberfläche. x.

A. Zimmermann. Über die Ausnutzung der in Deutsch-Ostafrika einheimischen oder angebauten Bambusarten zur Papierfabrikation. (Papierfabrikant 6, 2539—2544 [1908].)

Bisher sind aus Deutsch-Ostafrika nur kleinere Mengen Adansonia (Affenbrotbaum)-Rinde für Papierfabrikationszwecke exportiert worden. Bei deren langsamem Wachstum ist aber an plantagenmäßigen Anbau nicht zu denken. Brauchbare Bambusarten sind dagegen in Menge vorhanden oder lassen sich leicht anbauen. Bambusa vulgaris kann leicht durch Stecklinge ausgespflanzt werden; die japanische Bambusa quadrangularis wuchert von selbst sogar auf viel begangenen Wegen hervor. Die Bambusarten verlangen nur sehr wenig Pflege, auch keinen besonders guten Boden, nicht einmal sehr hohe Feuchtigkeit ist unbedingt erforderlich. Wegen der Transportkosten müßte Bambus in der Kolonie auf Halbstoff verarbeitet werden. x.

E. L. Selleger. Holzarten Deutschostafrikas. (Papierfabrikant 6, 2829—2830 [1908].)

Schirmbaumholz (von Musanga Smithii) ist ein sehr schnell wachsendes, leichtes, lockeres Holz (spez. Gew. 0,43), läßt sich durch Kochen mit Natronlauge schon in offener Schale aufschließen. Die mikroskopische Untersuchung der Fasern ergab ihre sehr gute Eignung als Papierrohstoff. Transport müßte wohl als Halbstoff geschehen. x.

E. Kirchner. Dauer der Schreib- und Druckpapiere. (Wochenblatt für Papierfabrikation 2016 bis 2023. 1908.]

Der Mahlzustand des Hadernstoffs hat an sich keinen Einfluß auf die Dauer der Hadernpapiere; die mehr oder weniger zertrümmerten Leinen- und Hanfzellen überdauern im Papierkörper Jahrtausende, wenn die übrigen Verhältnisse günstig sind. Alkalische Vorbehandlung und Stärkeleimung scheinen also die Ursache für Vergilbung und Brüchigwerden, milde Vorbehandlung der Hadern und tierische Leimung dagegen die Ursache der guten Konservierung vieler Hadernpapiere. zu sein. Die zu weit getriebenen Faul und Kalkungsprozesse verursachen vermutlich Stockflecke und starke Vergilbung. Die Lufttrocknung der Papiere ist günstig für deren Dauer. Das Naß- und starke Feuchtwerden übt einen schädigenden, wenn nicht gar zerstörenden Einfluß auch auf die besten Hadernpapiere aus. Über die Haltbarkeit der neueren und zum kleinsten Teil aus Hadern bestehenden Papiere läßt sich nichts sicheres voraussagen, da die neuen Herstellungsverfahren, die neue Leimung, Beschwerung und Glättung in ihrer Wirkung nach Jahrhunderten nicht übersehen werden können. Viele der neueren Papiere haben jedenfalls eine ausnehmend kurze Lebensdauer erwiesen. Das Papiermaterial unserer Zeitschriften gewährleistet, wie Herzberg nachgewiesen hat, nur in ganz wenigen Fällen Aussicht auf langjährige Ausdauer. x.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens. Die Natur der nicht absorbierenden Zone (Randzone) bei Tintenklecksen im Löschpapier. (Papierfabrikant 6, 2945—2948; 2997—3000 [1908].)

Die nicht absorbierende Zone bei Tintenklecksen wird durch die basischen Bestandteile (Kalksalze) des Papiers hervorgerufen. Die Eisensalze der Tinte werden durch die basischen Bestandteile zerstört und unlöslich gemacht, vielleicht in Gallerform oder in Form basischer Salze, welche die Poren des Papiers füllen und es widerstandsfähig gegen Tinte machen. Die Saughöhe des Papiers ist, entgegen Herzberg, ohne Einfluß auf die Zonenbildung. x.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid aus Acetylen und Chlor. (Nr. 204 883. Kl. 12o. Vom 17./7. 1906 ab. [Griesheim-Elektron.]

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid aus Acetylen und Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor einerseits und Acetylen andererseits vor ihrer chemischen Vereinigung mit einem Verdünnungsmittel fester Natur mischt und sodann mit Hilfe einer Kontaktsub-

stanz oder durch Einwirkung chemisch wirksamer Strahlen zur Reaktion bringt, wobei man vorteilhaft die Verdünnung der beiden Komponenten auch während des Vereinigungsprozesses aufrecht erhält.

Die bisherigen Versuche zur Vermeidung einer Explosion des Gasgemisches ergaben keine sicheren Resultate und haben daher keine technische Verwendung gefunden. Das Verfahren nach dem englischen Patent 22 094/1905, bei welchem indifferente Gase beigemischt werden, hat den Nachteil, daß die Verdünnungsmittel stets einen Teil des Acetylentetrachlorids wegführen und so die Ausbeute verringern, und daß außerdem das Acetylentetrachlorid durch mitkondensiertes Verdünnungsmittel verunreinigt wird. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift näher beschrieben. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von Oxalaten aus den entsprechenden Formaten durch Erhitzen unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes. (Nr. 204 895. Kl. 12o. Vom 14./10. 1906 ab. Elektrochemische Werke G. m. b. H. in Bitterfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Oxalaten aus den entsprechenden Formaten durch Erhitzen unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von weniger als 360° durchführt. —

Die Überführung von Formiat in Oxalat durch Erhitzen ohne Beimischung galt bisher als unmöglich. Die Erhitzung unter Luftverdünnung auf hohe Temperaturen (mehr als 360°), die als unerlässlich angesehen wurden, verläuft so stürmisch, daß das Verfahren unausführbar ist. Das vorliegende Verfahren verläuft dagegen glatt schon bei 280°, ohne daß Explosionen zu befürchten sind. Man kann unmittelbar von dem Produkt ausgehen, das unter Verwendung von festem Ätznatron erhalten wird, und kann das so dargestellte Formiat im gleichen Apparat weiter verarbeiten. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure. (Nr. 204 787. Kl. 12o. Vom 11./12. 1903 ab. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 184 038 vom 6./12. 1903¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 194 038 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure, dadurch gekennzeichnet, daß bei der durch Patent 194 038 geschützten Arbeitsweise an Stelle von Schwefelsäure Salzsäure als Elektrolyt benutzt wird. —

Die Verwendbarkeit der Salzsäure anstatt der Schwefelsäure war nicht vorauszusehen, da die Benutzung der Salzsäure bei der elektrolytischen Reduktion der Oxalsäure noch nirgends beschrieben ist. Die Benutzung der Salzsäure hat den Vorteil, daß man die Reaktionslösung zur Gewinnung der Glykolsäure nur abzudampfen braucht, ohne daß eine Zersetzung eintritt, was bei den wasserentziehenden Eigenschaften konz. Salzsäure nicht von vornherein feststand. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von Anilin und dessen Homologen. (Nr. 204 951. Kl. 12q. Vom 10./12. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Anilin und dessen Homologen, darin bestehend, daß man Chlorbenzol bzw. seine Homologen bei Gegenwart von Kupferverbindungen mit Ammoniak unter Druck erhitzt. —

Die Reaktion ist unerwartet, denn bisher hat man die Austauschbarkeit von Chlor gegen die Aminogruppe bei Benzolderivaten nur bei Gegenwart eines zweiten Substituenten von stark sauren Eigenschaften in o- oder p-Stellung beobachtet. Man erhält eine Ausbeute von etwa 80% der Theorie, während bei der Umsetzung von Brombenzol mittels Ammoniumcarbonat oder Chlorcalciumammoniak und Natronkalk nur spärliche Ausbeuten erhalten werden (J. f. prakt. Chem., N. F., 48, 465). *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von p-Phenyldiamin. (Nr. 204 848. Kl. 12q. Vom 14./2. 1908 ab. [A.] Zusatz zum Patente 202 170 vom 7./12. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 202 170 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Phenyldiamin, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle des p-Dichlorbenzols hier das p-Chloranilin in Gegenwart von Kupferverbindungen mit Ammoniak unter Druck erhitzt. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von p-Phenyldiamin-monosulfosäure. (Nr. 204 972. Kl. 12q. Vom 24./1. 1908 ab. [A.] Zusatz zum Patente 202 564 vom 15./11. 1907²⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 202 564 und dessen Zusatz 202 565 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Phenyldiaminmonosulfosäure, darin bestehend, daß man hier die p-Chloranilin-m-sulfosäure ($\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H}:\text{Cl} = 1:3:4$) mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupfersalzen unter Druck erhitzt. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von 4-Amino-2-nitrobenzoësäure. (Nr. 204 884. Kl. 12q. Vom 2./7. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 4-Amino-2-nitrobenzoësäure, darin bestehend, daß man 2, 4-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelalkali in Abwesenheit von Alkalien behandelt. —

Wesentlich ist die Abwesenheit von Alkali, bei dessen Gegenwart größere Mengen von Nebenprodukten entstehen. In Gegenwart von Kalk oder Ammoniak bilden sich außerdem die beiden möglichen Nitroaminosäuren nebeneinander. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von p-Amino-p'-oxydiphenylamin. (Nr. 204 596. Kl. 12q. Vom 1./2. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amino-p'-oxydiphenylamin, darin bestehend, daß man p-Phenyldiamin mit Phenol in Gegenwart von Kupfersalzen mittels Hypochlorit oxydiert und das entstandene Indophenol in bekannter Weise in die Leukoverbindung überführt. —

Die Oxydation von p-Phenyldiamin und darauf folgende Reduktion des entstehenden Indophenols ließ sich bisher technisch nicht ausführen. *Kn.*

¹⁾ Diese Z. 21, 2335 (1908).

¹⁾ Diese Z. 21, 2335 (1908).

²⁾ Diese Z. 21, 2336 (1908).

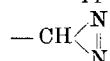
Nach dem frz. Pat. 317 219 und dem Pat. 139 204 bildet sich überhaupt kein Indophenol oder nur Spuren, und auch die Oxydation mit Ferricyankalium in sehr verd. Lösung bei niederer Temperatur gibt nur ungenügende Ausbeuten. Nach vorliegendem Verfahren dagegen erhält man glatt das Indophenol, so daß das für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen wichtige p-Amino-p'-oxydiphenylamin bequem gewinnbar ist. *Kn.*

J. C. Cain. Die Zersetzung von Diazolösungen. (Berl. Berichte 41, 4186—4189. 12./12. 1908. London.)

Nach den Untersuchungen des Verf. üben die außerordentlich geringen Mengen freier salpetriger Säure, die in den auf die gewöhnliche Weise unter Kontrolle mit Jodkaliumstärkepapier dargestellten Diazolösungen vorhanden sind, keinen Einfluß auf den Gang der Zersetzung aus. Die von Schwallbe sowie von Hantzsch und Thompson zu gegebenen Mengen salpetriger Säure waren erheblich größer (0,1 und 0,25 g) als bei den Versuchen des Verf. (0,00029 g), bei denen diese eben durch Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war, und diese Spuren freier Säure sind ohne irgend welchen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung dieser Lösungen. Daß so große Mengen freier salpetriger Säure, wie sie von vorgenannten Verff. bei ihren Versuchen zur Anwendung kamen, ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion seien, hat Verf. weder angenommen, noch behauptet. Ein Vergleich der Versuche von Hantzsch und Thompson, welche den Zersetzunggrad einer aus reinem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid hergestellten Diazolösung bei 50° bestimmten, mit denen des Verf., der diese Bestimmung bei 80° mit einer aus technischem p-Nitranilin hergestellten, also ganz geringe Mengen freier salpetriger Säure enthaltenden Diazolösung ausführte, ergibt gute Übereinstimmung. Denn rechnet man den bei 80° ermittelten Wert 0,00736 auf 50° um, so kommt man auf die Zahl 0,00018, während Hantzsch und Thompson 0,00020 gefunden haben. *pr.*

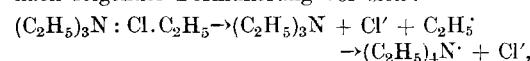
J. C. Cain. Meine Theorie der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze. (Berl. Berichte 41, 4189 bis 4193. 12./12. 1908. London.)

Verf. widerlegt die Einwürfe, die Hantzsch gegen seine (Verf.) Formel der Diazoverbindungen geltend macht. Zutreffend ist, daß die Cain'sche Formel die Diazoverbindungen vom p-Dihydrobenzol ableitet, deshalb können aber chinoide Konfigurationen nicht verworfen werden. Die Entstehung von Phenylhydrazin bei der Reduktion steht im Einklang mit den Ergebnissen, die Buchner bei dem Übergang der Gruppe.

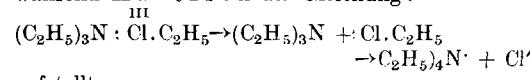


in den Komplex $\text{C} = \text{N} — \text{NH}$ — erhalten hat, und spricht also nicht gegen die Cain'sche Formulierung. Mit der Annahme von Wechselwirkung zwischen dem ungesättigten Komplex des Benzolrestes und der ebenfalls ungesättigten Diazogruppe durch „Residualaffinität“ nähert sich Hantzsch sogar der Theorie des Verf., dessen Formel nur die Richtung näher bestimmt, in welcher diese „Residualaffinität“ — ein übrigens veralteter Ausdruck — wirken kann.

Die Theorie des Verf. erklärt, weshalb die Lösung eines Diazoniumsalzes beim Erwärmen so leicht Stickstoff abspaltet, weshalb keine aliphatischen Diazoniumsalze bekannt sind, warum nur eine Aminogruppe in zahlreichen p-Diaminen diazotierbar ist, und warum Diazoniumsalze nicht unter normalen Bedingungen entstehen können, wenn der Übergang in eine chinoide Modifikation unmöglich ist. Zum Schluß verteidigt Verf. auch noch seine Theorie der Ammoniumsalze, die bereits vor vier Jahren aufgestellt wurde. Der Zerfall des Tetraäthylammoniumchlorids in wässriger Lösung geht nach folgender Formulierung vor sich:



während Hantzsch die Gleichung:



aufstellt. *pr.*

Verfahren zur Darstellung von p-Aminodiazobenzol und Derivaten desselben. (Nr. 205 037. Kl. 12g. Vom 24./9. 1907 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Aminodiazobenzol und Derivaten desselben, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen des Acidyl-p-phenylenamins oder seiner Derivate mit Mineralsäuren behandelt. —

Die direkte Diazotierung der p-Diamine gelingt nicht. Dagegen verläuft nach vorliegendem Verfahren bei Temperaturen unter 100° die Abspaltung der Acetylgruppe glatt und ohne praktisch in Betracht kommende Zersetzung des Diazorestes, so daß die Diazoverbindungen auf diese Weise leicht erhältlich sind. *Kn.*

W. Siegmund. Studien über Chinhydron. (Wiener Monatshefte 29, 1087—1109. 12./12. 1908. Wien.)

Verf. untersucht das Verhalten von Benzochinon gegen Brenzcatechin, sowie die Wechselwirkungen zwischen Benzochinon und o-Hydronaphthochinonen bzw. dem Hydrochinon und dem o-Naphthochinon. Er kommt dabei zu folgenden Resultaten:

1. Benzochinon addiert 2 Mol. Brenzcatechin unter Bildung eines Chinhydrons, des Chinonbrenzcatechins.
2. β -Naphthochinon und Hydrochinon geben weder ein Chinhydron, noch wirken sie aufeinander ein.
3. Aus äquimolekularen Mengen von β -Hydronaphthochinon und Benzochinon entstehen β -Naphthochinon und Hydrochinon.
4. Läßt man 2 Mol. Benzochinon auf 1 Mol. β -Hydronaphthochinon einwirken, so entsteht gewöhnliches Chinhydron und β -Naphthochinon.
5. Bei Einwirkung von 1 Mol. Benzochinon auf 2 Mol. β -Hydronaphthochinon erhält man kein Naphthochinhydron, sondern Dianaphthylidichinhydron, β -Hydronaphthochinon und Hydrochinon.
6. Benzochinon addiert 2,3-Hydronaphthochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrons.

pr.

Verfahren zur Darstellung von reinem α -Naphthylamin. (Nr. 205 076. Kl. 12g. Vom 2./8. 1906 ab. [Weiler-ter Meer].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von reinem α -Naphthylamin aus technischem α -Naphthylamin, darin bestehend, daß man das technische α -Naphthylamin mit einer geringen Menge Xylool bis zum Eintreten einer homogenen Mischung er-

wärmt und aus der erkalteten Schmelze den größten Teil des reinen α -Naphthylamins in üblicher Weise, z. B. durch Abschleudern, von dem im Lösungsmittel befindlichen β -Naphthylamin befreit. —

Die Darstellung von reinem α -Naphthylamin durch Abspaltung der Sulfogruppe aus reinen α -Naphthylaminsulfosäuren oder durch mehrmaliges Umkristallisieren der Base aus warmem Ligroin ist technisch zu umständlich und zu teuer. Nach vorliegendem Verfahren gelingt die Gewinnung eines reinen α -Naphthylamins, während der verbleibende aus beiden Naphthylaminen bestehende Rest in bekannter Weise durch die verschiedene Löslichkeit der Salze der Isomeren getrennt werden kann. Mit dem Verfahren zur Reinigung von Rohnitronaphthalin durch Zusammenschmelzen mit wenig Solvent-naphtha (diese Z. 10, 146 [1897]) läßt sich das Verfahren nicht vergleichen, da dort nur α -Nitronaphthalin und auch dieses nur zur Hälfte und nicht in reinem Zustande gewonnen wird. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 1, 3-Diaminoanthrachinons. (Nr. 205 036. Kl. 12g.)

Vom 14./8. 1907 ab. [B.]

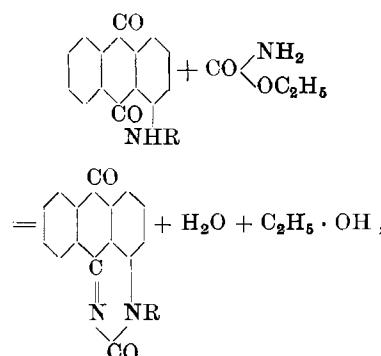
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 1, 3-Diaminoanthrachinons, darin bestehend, daß man die durch Substitution im Benzoyl- oder im Phthalsäurerest oder in beiden Benzolkernen sich ableitenden Derivate der Diaminobenzoyl-o-benzoësäure, in welcher die beiden Aminogruppen in demselben Kern, und zwar in den Metastellungen zur Carbonylgruppe stehen, für sich allein oder in Gegenwart indifferenter Flüssigkeiten oder mit sauer wirkenden Mitteln erhitzt. —

Die Überführung von Benzoyl-o-benzoësäure und ihrer Derivate in Anthrachinonderivate ist aus den Patentschriften 148 110 und 183 629 bekannt. Die analoge Kondensation nach vorliegendem Verfahren verläuft überraschend leicht und sehr glatt. Die Produkte sollen als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung dienen. Die Diaminobenzoylbenzoësäurederivate werden durch Nitrieren der entsprechenden o-Benzoylbenzoësäuren und Reduktion der Nitrokörper dargestellt. *Kn.*

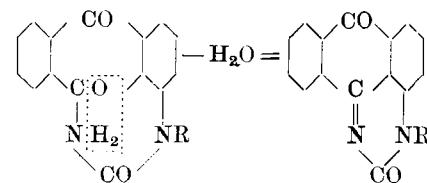
Verfahren zur Darstellung von Anthracyrimidonen. (Nr. 205 035. Kl. 12p.) Vom 5./11. 1907 ab. [M.]

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthracyrimidonen, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Aminoanthrachinone oder α -Alkylaminoanthrachinone mit Urethanen kondensiert. —

Die Produkte bilden sich nach dem Schema



entstehen also offenbar durch Wasserabspaltung aus intermediär gebildeten Harnstoffderivaten nach dem Schema



Die bloße Erhitzung genügt, doch beschleunigt ein Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, den Prozeß. Man erhält entweder unmittelbar Farbstoffe oder neue Ausgangsmaterialien zur Darstellung von solchen. *Kn.*

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders für die Herstellung blauroter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffs. (Nr. 205 080. Kl. 22a.) Vom 15./4. 1906 ab. [M.]

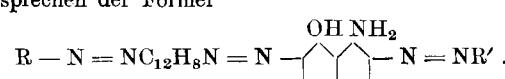
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders für die Herstellung blauroter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man 2-Diazonaphthalin-1-sulfosäure mit β -Oxynaphthoësäure-2, 3 (F. 216°) vereinigt. —

Der Farbstoff liefert Lacke von großer Farbkraft und so blaustichiger Nuance, wie sie bisher nur mit dem Farbstoff nach Patent 163 644 in annähernder Reinheit erhalten werden konnte, der aber wesentlich weniger lichtecht ist, während der Farbstoff aus 2-Diazonaphthalin-1-sulfosäure und β -Naphthol (Pat. 112 833) gelbstichige Lacke liefert. Der neue Farbstoff ist daher sehr wichtig, da nur wenige Azofarbstoffe, die zur Lackherstellung brauchbar sind, blaustichig rote Töne ergeben. *Kn.*

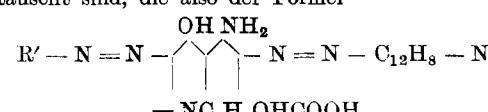
Verfahren zur Herstellung von grünen Trisazofarbstoffen oder deren Färbungen. (Nr. 204 707. Kl. 22a.) Vom 12./11. 1907 ab. [C.]

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von grünen Trisazofarbstoffen oder deren Färbungen, darin bestehend, daß man die Zwischenkörper aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure oder o-Kresotinsäure in saurer Lösung mit 1,8-Aminonaphthalin-4,6-disulfosäure kombiniert und die so erhaltenen Disazofarbstoffe in alkalischer Lösung in Substanz oder auf der Faser mit Diazoverbindungen kuppelt.

Grüne Trisazofarbstoffe sind bisher erhalten worden, indem man einen in saurer Lösung dargestellten Monoazofarbstoff einer 1,8-Aminonaphthalinsulfosäure in alkalischer Lösung mit einem Zwischenprodukt aus einer Tetrazoverbindung und Salicylsäure, Phenol oder dgl. kuppelt. Sie entsprechen der Formel



Produkte, bei denen die Gruppen OH und NH₂ vertauscht sind, die also der Formel



entsprechen, sind bisher nicht bekannt gewesen und werden nach vorliegendem Verfahren erhalten. Sie lassen sich auch auf der Faser erzeugen, indem man den zunächst gebildeten Benzidindiazofarb-
stoff auffärbt und auf der Faser mit Diazokörpern kuppelt. Die Farbstoffe sind vor den bekannten Diamingrünfarbstoffen durch erhöhte Intensität, Licht- und Waschechtheit ausgezeichnet, die auf der Faser erzeugten sind nahezu absolut waschecht.

Kn.

A. G. Green und J. Baddiley. Die Farbstoffe der Stilbenreihe. Teil V. Die Einwirkung von Ätzalkalien auf Derivate des p-Nitrotoluols. (J. chem. soc. 93, 1721.)

Verff. haben in den Fällen, wo bis jetzt nur das Dibenzylderivat erhalten worden war, durch Weiterführen der Reaktion nunmehr auch die betr. Stilben-
derivate dargestellt, und zwar Dinitrodimethylstil-
ben, Dinitromethoxystilben und Dinitrostilben-
dicarbonsäure. Ferner wurde das äußerst reaktive
2:4 Dinitrotoluol bearbeitet und schließlich eine
Methode zur nahezu quantitativen Darstellung des
Tetranitrostilbens gefunden. *P. Krais.*

Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Cölestinblaus. (Nr. 205 098. Kl. 22c. Vom 3./7. 1907 ab. [By].)

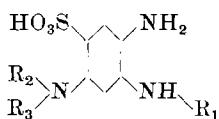
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Cölestinblaus, darin bestehend, daß man Cölestinblau mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt. —

Während nach Patent 118 393 Gallocyanin-
farbstoffe mit den üblichen Mitteln nicht sulfoniert
werden können, gelingt die Herstellung der Sulfo-
säure glatt nach vorliegendem Verfahren. Der neue
Farbstoff gibt im Druck ein sehr klares Blau. *Kn.*

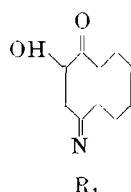
Verfahren zur Darstellung von Naphthosafraninen.

(Nr. 205 358. Kl. 22c. Vom 20./12. 1907 ab.
[B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Naphthosafraninen, darin bestehend, daß man Derivate der 1, 2, 4-Triaminobenzol-5-sulfosäure vom Typus

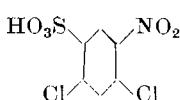


wobei R_1 einen Alkyl-, Alkaryl- oder Arylrest, R_2 und R_3 Wasserstoffatome oder Alkyl-, Alkaryl- oder Arylreste bedeuten können, mitsubstituierten β -Oxy-
naphthochinonimiden vom Typus



($\text{R}_4 = \text{H}$, Alkyl, Alkaryl, Aryl) kondensiert. —

Die Ausgangsmaterialien werden aus Nitro-
m-dichlorbenzolsulfosäure von der Formel



durch Behandlung mit den entsprechenden Aminen oder Ammoniak und darauffolgende Reduktion der Nitrogruppe erhalten. Hierbei wird stets zunächst das in der Orthostellung zur Nitrogruppe befindliche Chloratom ersetzt und erst später das zweite, so daß man Substitutionsprodukte in beliebiger Weise erhalten kann. Das Verfahren ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig. Die Reduktion der Nitrogruppe vollzieht sich leicht und glatt mit den üblichen Mitteln. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe, die man bisher größtenteils überhaupt nicht oder nur in sehr komplizierter Weise darstellen konnte, sind rote bis grünblaue Produkte, welche zum Färben von Wolle und Seide vorzüglich geeignet sind. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Flavopurpurin.

(Nr. 205 097. Kl. 22b. Vom 12./12. 1907 ab.

[By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Flavopurpurin, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthraflavinsäure bzw. Salze der Anthrachinon-2-6-disulfosäure mit mäßig konz. Alkalilauge (von etwa 30—50% Alkaligehalt) im großen Überschuß, ev. unter Zusatz von Oxydationsmitteln verschmilzt.

Während Anthraflavinsäure unter den üblichen Schmelzbedingungen nicht in Flavopurpurin übergeführt wird und nach dem Verfahren des Patentes 194 955 sehr hoch konz. Alkali bei Temperaturen über 200° angewendet werden muß, gelingt nach vorliegendem Verfahren die Reaktion bei Temperaturen unter 200° mit Alkali von gewöhnlicher Konzentration. Dies hat den Vorzug, daß das benutzte Alkali billiger ist und außerdem die Schmelzkessel nicht angegriffen werden, was bei Temperaturen über 200° in sehr erheblichem Maße der Fall ist. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von roten Wollfarbstoffen.

(Nr. 205 095. Kl. 22b. Vom 10./8. 1907 ab.

[B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von roten Wollfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die in der 2-Stellung des Anthrachinonkerns beliebig, in der 4-Stellung durch Halogene substituierten Anthrapyridone mit Arylaminen kondensiert und die Kondensationsprodukte sulfiert. —

Die Anthrapyridonderivate werden durch Behandlung acetylierter 1-Aminoanthrachinone, die in der 2-Stellung beliebig, in der 4-Stellung durch Halogen substituiert sind, mit alkalischen Kondensationsmitteln erhalten. Der Austausch des Halogens gegen den Arylaminrest erfolgt sehr leicht. Die neuen Produkte bilden als Sulfosäuren wertvolle rote Wollfarbstoffe von hervorragender Echtheit. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen

der Anthracenreihe. (Nr. 205 096. Kl. 22b.

Vom 30./11. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Leukochinizarin-5-sulfosäure mit Monoalkylaminen kondensiert. —

Während nach Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 205, diejenigen 1, 4-Diaminoanthrachinonfarbstoffe besonders wichtig sind, die in einer Aminogruppe alkyliert, in der anderen aryliert sind, ist das nach vorliegendem Verfahren erhältliche Produkt, obwohl es keine

Arylgruppe enthält, allen bisher bekannten in saurem Bade färbenden Alizarinfarbstoffen weit überlegen. Es egalisiert vorzüglich und besitzt eine hervorragende Alkaliechtheit und gute Lichtechnheit, sowie eine Reinheit des Farbtons, die der von Triphenylmethanfarbstoffen sehr nahe kommt und bisher mit Alizarinwolffarbstoffen nicht erreicht werden konnte. Die Leukochinizarin-5-sulfosäure wird nach Patent 148 792 erhalten. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Benzanthronreihe. (Nr. 204 905. Kl. 22b. Vom 6./12. 1907 ab. [B]. Zusatz zum Patente 198 507 vom 19./4. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch das Patent 198 507 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der Salze des Kupfers hier andere Metallsalze verwendet. —

Als Metallsalze können z. B. Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Fluorchrom, Aluminiumchlorid, Kobaltchlorür u. a. verwendet werden. Auch bei ihrer Benutzung entstehen aus den Aminoverbindungen des Benzanthrons und Benzanthroncholinins und ihren Derivaten stickstoffhaltige Kondensationsprodukte, die Küpenfarbstoffe sind und die vegetabilische Faser echt gelb bis braun oder rotbraun färben. Die Farbstoffe sind denen des Hauptpatentes analog. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Leuko-1, 4-diarylhydrazinoanthrachinonen bzw. deren Oxydationsprodukten. (Nr. 204 411. Kl. 22b. Vom 9./8. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Leuko-1, 4-diarylhydrazinoanthrachinonen bzw. deren Oxydationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Leukochinizarin mit Arylhydrazinen bzw. deren Sulfosäuren kondensiert und die so erhaltenen Produkte ev. oxydiert. —

Während nach Patent 91 149 die Einwirkungsprodukte primärer aromatischer Mono- und Diamine auf Leukochinizarin blaugrüne bis gelbgrüne Farbstoffe sein sollen, sind die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Produkte in Form ihrer Sulfosäuren gelbbraune bis rotbraune Wollfarbstoffe. Von Arylhydrazinderivaten der Anthrachinonreihe ist bisher nur dasjenige aus Phenylhydrazin und Dichloranthrachrysondisulfosäure (Pat. 99 078) beschrieben, das Wolle rot färben soll. Aus Chinizarin und Phenylhydrazin konnte ein analoges Produkt nicht erhalten werden. Der erzielte Erfolg war also nicht vorauszusehen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. (Nr. 204 958. Kl. 22d. Vom 8./12. 1907 ab. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Amino- oder Nitroderivate des 2-Methylantrachinons oder dessen Substitutionsprodukte mit Schwefel verschmilzt. —

Die Produkte sind in Schwefelalkali unlöslich, ergeben aber mittels alkalischer Hydrosulfatlösung eine Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle direkt in grauen, gelbbraunen bis violettblauen Nuaneen von vorzüglicher Echtheit gefärbt wird. *Kn.*

¹⁾ Diese Z. 21, 1468 (1908).

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 204 772. Kl. 22d. Vom 22./5. 1907 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Halogenanthrachinone oder ihre Derivate mit Alkalipolysulfiden in Gegenwart eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels behandelt. —

Bei den Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Halogenanthrachinonderivaten mittels Schwefelalkali nach den Patenten 95 484 und 102 532 spielt das Halogen bei der Reaktion keine Rolle. Bei vorliegendem Verfahren, das im Gegensatz zu dem nach Patent 95 484 schon bei niedriger Temperatur verläuft, wird wahrscheinlich das Halogen gegen die SH-Gruppe ausgetauscht. Die erhaltenen Produkte sind Leukoverbindungen, die sich auf ungebeizter Baumwolle fixieren lassen und durch Nachoxydation wertvolle Farbstoffe liefern. Das Produkt aus α -Chloranthrachinon färbt beispielsweise lachsrot, das aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon rotviolett, das aus Bromanthrapyridon orangegeiß. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen. (Nr. 205 002. Kl. 22e. Vom 3./11. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus 3-Oxy(1)thionaphthen, dessen Homologen und den Derivaten dieser Verbindungen bei der Behandlung mit Chlor oder Brom bzw. Chlor oder Brom entwickelnden Mitteln erhältlichen Dihalogenderivate des 3-Ketodihydro(1)thionaphthens, dessen Homologen, sowie der Derivate dieser Verbindungen auf 3-Oxy(1)thionaphthen, Indoxy!, Halogenindoxy! oder die Homologen, Analogen oder Derivate dieser Verbindungen einwirken läßt, wobei die Kondensation eines 3-Oxy(1)thionaphthens mit dem sich von der gleichen Verbindung ableitenden 2-Dihalog-3-ketodihydro(1)thionaphthen ausgenommen sein soll. —

Das Verfahren liefert bisher nicht zugängliche asymmetrische Thioindigofarbstoffe. Bei dem Verfahren können in vielen Fällen die bei der Behandlung von 3-Oxy(1)thionaphthen mit Halogenierungsmitteln erhaltenen Reaktionsmassen direkt benutzt oder beide Operationen vereinigt werden. Das Verfahren ist an einer Reihe von Beispielen beschrieben. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften ist nur bezüglich des Produkts aus 2-Dibrom-3-ketodihydro(1)thionaphthen und Acetylindoxy! angegeben, daß es aus seiner grünlich-gelben Hydrosulfitküpe Baumwolle violett färbt. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Leukofarbstoffen der Indigoklasse. (Nr. 204 568. Kl. 12p. Vom 19./11. 1907 ab. [B].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Leukofarbstoffen der Indigoklasse durch Reduktion von Indigo, dessen Homologen, Derivaten oder Analogen mit Zinkstaub und schwefliger Säure oder Bisulfiten oder mit Hydrosulfiten, gegebenenfalls unter Zusatz von schwefliger Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Gegenwart von Alkohol solcher Konzentration bewirkt, daß das gebildete Indigeweiß gelöst wird, die ent-

stehenden Salze dagegen ausgefällt werden, und die erhaltenen Indigweißlösungen gegebenenfalls eingedampft.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man bei Anwendung von Zinkstaub und schwefliger Säure oder Bisulfit von letzteren beiden Mitteln geringere als die theoretischen Mengen anwendet. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Reduktion von Indigo zu freiem Indigweiß erhielt man dieses stets in fester Form neben anderen Substanzen, von denen es sich schwer trennen ließ. Dies wird bei vorliegendem Verfahren vermieden, und man kann durch nachheriges Eindampfen des Alkohols ein sehr hochprozentiges Indigweiß herstellen, welches wegen seiner krystallinischen Struktur hervorragend haltbar ist. Bei Anwendung von Zinkstaub und schwefliger Säure oder Bisulfiten sind letztere in geringeren Mengen nötig, als wenn man sie zunächst in Hydrosulfit umwandelt. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern substituierten Thioindigoleukoverbindungen. (Nr. 204 763. Kl. 12o. Vom 16./1. 1907 ab. [M]. Zusatz zum Patente 199 551 vom 23./9. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents 199 551, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von im Benzolkern substituierten Thioindigoleukoverbindungen an Stelle der dort angewendeten 3-Oxy(1)thionaphthencarbon-säure bzw. des 3-Oxy(1)thionaphthens hier im Benzolkern substituierte 3-Oxy(1)thionaphthencarbon-säuren bzw. 3-Oxy(1)thionaphthene mit Alkalithiosulfaten oder Erdalkalithiosulfaten in Gegenwart von Glycerin auf Temperaturen über 100° erhitzt.

Das Verfahren ist an mehreren Beispielen, insbesondere an 6-Methyl-3-oxy(1)thionaphthene und dessen Carbonsäure, sowie 5-Methoxy-3-oxy(1)thionaphthene und dessen Carbonsäure näher erläutert.

Kn.

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

M. Toch. Der Einfluß des Sonnenlichtes auf Farben und Lacke. (J. Soc. Chem. Ind. 27, 311 [1908].)

Verf. führt die schlechte Haltbarkeit von asphalt- und bitumenhaltigen Anstrichen im Sonnenlicht auf die verschiedene chemische Zusammensetzung und die vereinten Einflüsse von Licht und Feuchtigkeit zurück. *Nn.*

Leopold Radlberger. Über Salze des Guanidins, Di-cyandiamids und Melamins mit Farbsäuren.

(Wiener Monatshefte 9, 937 [1908].)

Verf. hat die Farbstoffsäuren von Krystallponceau, Ponceau 2 G, Chromotrop 2 R, Orange IV und ange II [B] dargestellt und diese mit den im Titel genannten Basen kombiniert, wobei er beobachtet hat, daß immer ein und derselbe Körper entsteht, gleichviel ob man Säure und Base im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1 oder 1 : 2 zusammenbringt, indem sich die Basen einsäurig verhalten. Sie liefern zum Teil wohlkristallisierte Verbindungen, die analog den Ammoniumsalzen zusammengesetzt sind. *P. Krais.*

L. Pelet-Jolinet und N. Andersen. Über Fixierung verschiedener Derivate desselben Farbstoffes und die Theorie der Färbung. (Z. f. Kolloide 3, 206 [1908].)

Unter der Voraussetzung der Erklärung von Pelet-Jolinet und Wild (Z. f. Kolloide 3, 174 [1908]) über die Natur der Farblösungen als Elektrolyte wird man zu der Annahme geführt, daß die Farben selbst die Rolle von Elektrolyten in Gegenwart der Adsorbenten spielen und den Regeln von Perrin über die Berührungslektrisierung genügen werden. Pelet und Grand und Pelet und Andersen (Z. f. Kolloide 2, 41, 83 u. 2, 225) haben die Einwirkung der dem Färbebad zugefügten Elektrolyte gezeigt; die Verff. stellten sich die Aufgabe, den Fall der Färbung ohne Zufügung von Elektrolyten zum Bade zu prüfen. Die Versuche erstreckten sich auf die Verwendung von Farbbasen, Farbsäuren in freiem Zustande und in Gestalt ihrer Salze. Es gelang eine experimentelle Beglaubigung der Rolle der Farbstoffe als Elektrolyte in Lösung; und gemäß den Regeln der Berührungslektrisierung und denen der Gewinnung der Kolloide aktivieren in aufsteigender Reihe die Ionen Cl' , dann SO_4^{2-} , dann PO_4^{3-} und OH' die Färbung der Farbbasc. Die Derivate der Farbsäuren sind gleichfalls Elektrolyte, denselben Gesetzen unterliegend. Die Na-Ionen begünstigen die Färbung weniger als die Mg-Ionen, und diese weniger als die Al- und H-Ionen. Die Fälle der Färbung mit Farbbasen und Farbsäuren lassen folgende Erklärungen zu. **Farbbasen.** Die in Wasser getauchte Wolle nimmt eine negative Ladung an. Setzt man eine Farbbase zu, so kann man nach der Hypothese von Perrin annehmen, daß das sehr kleine anorganische Ion sich mehr der Wolle nähert und ihre negative Ladung vermehrt. Die so geladene Wolle wird das positive organische Ion in Form der Base adsorbieren. Die Ionen H' und OH' , die die Doppelschicht in Berührung mit dem Adsorbenten bilden, nehmen teil an dieser Wirkung, das H' -Ion lagert sich an das anorganische Ion unter Bildung einer Säure an, die sich gänzlich im Bade wiederfindet; das OH' -Ion verbindet sich mit dem organischen Rest, um die Farbbase zu bilden, welche die Faser färbt. Zu den Farbsäuren rechnen die Verff. auch die direkten Farben für Baumwolle. Die in Wasser getauchte reine Wolle ist negativ, aber in Berührung mit der Farbsäure, die durch die Bezeichnung $\text{A}'-\text{M}'$ dargestellt wurde, wo M' das sehr kleine anorganische Ion K' , Na' , Ca^{2+} , H' usw. bedeutet und A' das sehr große organische Ion, lädt sich die Wolle unter der Einwirkung des Ions M' positiv. Diese positive Ladung der Wolle ist immer schwächer als die negative Ladung, die die Wolle in Gegenwart einer äquivalenten Menge von Farbbasen annimmt, woraus es sich erklärt, warum dieses Gespinst viel weniger Farbsäure adsorbiert. Die Rolle, welche der Dissoziation der Farbstoffe zugeschrieben wurde, ermöglicht in gleicher Weise die bei der Adsorption in der Wärme und in der Kälte festgestellten Unterschiede zu erklären. Die Leitfähigkeit der Farbstoffe und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist viel größer in der Wärme als in der Kälte, daraus muß sich für den ersten Fall eine beträchtliche Adsorption ergeben.

Massot.

¹⁾ Diese Z. 21, 1762 (1908).

A. Kerteß. Über die Schädigung der Wolle durch das Färben. (Färber-Ztg. 19, 249—251 [1908].)

Die auf dem Dynamometer erhaltenen Festigkeits- und Dehnbarkeitszahlen sind beweiskräftig, da durch sie in der Tat absichtlich herbeigeführte Schädigungen der Wolle, z. B. mit ganz verd. Chlorkalklösung zum Ausdruck kommen. Bei Übertragung der Vergleichszahlen auf rohe Wolle ist zu berücksichtigen, daß für die Spinnbarkeit einer Wolle in erster Linie mechanische Einflüsse ausschlaggebend sind. v. K a p f f hat keine Angaben darüber gebracht, auf welchen Apparaten und unter welchen gleichartigen Bedingungen seine Versuche gemacht wurden. Der durch v. K a p f f verwendete H a ß e r s c h e Meßapparat für Festigkeitsbestimmungen hat sich als unbrauchbar erwiesen, sowohl bei Militärtuchen, wie bei vielen anderen Tuchgattungen. — T h e i s hat vermutet, daß die auf dem Dynamometer erhaltenen höheren Festigkeitszahlen bei nachchromierten Kammgarnen, auf eine geringe Verfilzung des Materials zurückzuführen sei. Diese Einwendung ist nicht begründet, die Dehnbarkeitszahlen sprechen dagegen. *Schwalbe.*

F. J. Farrell. Einige neue Verbesserungen im Färben und Reinigen. (J. Dyers and Col. 12, 289 [1908].)

Der Vortragende (zugleich Verf. des interessanten Buchs: *Dying and Cleaning, a practical handbook*, erschienen bei Griffin & Co. in London) gibt einen Überblick über die Entwicklung der chemischen Wäscherei und Neufärberei. *D r y C l e a n i n g*. Es wird besonders die durch die neuen Verbesserungen verminderte Brandgefahr hervorgehoben, mit der die fast vollständige Wiedergewinnung des Benzins Hand in Hand geht. Hier sind zu nennen: Destillation in geschlossenen Systemen, Absorption des Benzins aus seiner Mischung mit Luft durch schwere Öle, Anwendung von löslichen Oleaten (Benzinseifen), um das Benzin elektrisch leitend zu machen, Verbindung aller Maschinen mit der Erde, Anwendung von Sicherheitsventilen usw., die das Schlagen von Flammen durch Rohrleitungen und in Tanks verhüten, leicht schmelzbare Amalgamglieder in den Stricken oder Ketten, die die Deckel von Gefäßen hochhalten usw., so daß letztere bei Feuerausbruch automatisch zufallen, Gebrauch von Asbesttüchern zum Zudecken und Auslöschen bei kleinen Bränden. — *N a ß w ä s c h e r e i*. Es werden die modernen Mittel zur raschen Entschüttigung bei niedriger Temperatur (Diastafor) hervorgehoben, ferner die neuen Entfärbungsmittel (Hydrosulfite, Titanchlorid) und die flüssigen Seifen (Tetrapol). — *N e u f ä r b e r e i*. Hier wird die große Auswahl verfügbarer Farbstoffe und eine Reihe von neuen Appreturmitteln erwähnt.

P. Krais.

Verfahren zur Vorbereitung natürlicher getrockneter Pflanzenteile für den Bleich- und Färbeprozeß. (Nr. 204 334. Kl. 45. Vom 23./1. 1905 ab. R u d o l f P e l l m a n n in Gisperleben b. Erfurt.)

Patentspruch: Verfahren zur Vorbereitung natürlicher getrockneter Pflanzenteile für den Bleich- und Färbeprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß die Pflanzenteile mit Ätzalkalien, Alkalicarbonaten oder Seifen der Alkalimetalle in alkoholischer Lösung oder in Mischung mit Alkohol behandelt werden. —

Getrocknete Pflanzen werden wegen ihres Fett- oder Wachsgehaltes und ihrer inkrustierenden Bestandteile durch Bleichflüssigkeit nur schwierig und ungleichmäßig benetzt, so daß der Bleichprozeß lange fortgesetzt werden mußte, und dadurch das Blatt geschwächt wurde. Die Vorbehandlung mit warmem Wasser und ev. Natronlauge (Patent 95 968) oder mit Schwefelsäure (Pat. 98 681) ergibt nur unvollkommene Erfolge in der angegebenen Richtung. Nach vorliegendem Verfahren dagegen werden die Nachteile beseitigt. *Kn.*

Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der

Faser mittels Nitrosamine. (Nr. 204 799. Kl. 8m. Vom 7./1. 1908 ab. The Calico Printers Association Limited und Dr. E m i l e A u g u s t F o u r n e a u x in Manchester.)

Patentspruch: Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mittels Nitrosamine, darin bestehend, daß man Salze des β -Naphthols mit Salzen der Nitrosamine primärer Basen unter Zusatz von Säureestern auf der Faser durch Trocknen und Dämpfen oder durch Trocknen allein in Reaktion bringt. —

Zur Verbesserung der mangelhaften Ergebnisse der Einwirkung von Nitrosaminen auf die z. B. mit β -Naphthol grundierte Faser (Patente 81 791 und 83 010)) ist vorgeschlagen worden, die Entwicklung durch Verhängen an der Luft oder in sauren Dämpfen zu vollziehen, was aber infolge der großen Raumbeanspruchung sich nicht eingeführt hat. Nach vorliegendem Verfahren wird ein gutes Resultat erhalten, ohne daß es der Einwirkung der Luft oder saurer Dämpfe bedarf, weil die Ester durch ihren Zerfall das frei werdende Alkali aufnehmen und so die Entwicklung günstig beeinflussen. Als Ester kommen auch die der Halogenwasserstoffssäuren in Betracht. Das Verfahren kann bei allen üblichen Arten der Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser benutzt werden. *Kn.*

Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der

Faser mittels der 2-Naphthol-1-sulfosäure. (Nr. 204 702. Kl. 8m. Vom 8./11. 1907 ab. The Calico Printers Association Limited und Dr. E m i l e A u g u s t F o u r n e a u x in Manchester [Engl.].)

Patentspruch: Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mittels der 2-Naphthol-1-sulfosäure, darin bestehend, daß man Salze dieser Säure mit Salzen der Nitrosamine primärer Basen auf der Faser zusammenbringt und dann trocknet und dämpft oder nur trocknet. —

Die Herstellung der Färbungen mittels der Nitrosamine primärer aromatischer Aminoverbindungen auf einen geeigneten Grund, z. B. β -Naphthol (Patente 81 791 und 83 010) hat sich nicht eingeführt, weil man nicht so vollkommene Resultate wie mittels Diazoverbindungen erhält. Nach vorliegendem Verfahren erhält man dagegen überraschend schöne Farbstoffentwicklungen, was nicht vorauszusehen war, da 2-Naphthol-1-sulfosäure mit Diazobenzolchlorid nur unbedeutende Farbstoffbildung liefert, während aus der Patentschrift 74 688 bekannt ist, daß sie in konz. sodaalkalischer Lösung mit frisch dargestellter Diazobenzol-p-sulfosäure das

1) Diese Z. 8, 608 (1895).

gewöhnliche β -Naphtholorange liefert. Als Salze sind besonders die des Magnesiums geeignet, und zwar vor allem die basischen, die aus den Lösungen des neutralen Magnesiumsalzes durch Digestion mit Magnesia oder Magnesiahydrat erhalten werden.

Kn.

Romolo Buratti. Untersuchungen über die Ergiebigkeit von Schwefelfarbstoffen. (Rev. mat. col. 12, 105 [1908].)

Um die Qualität von Schwefelschwarz und die Ergiebigkeit beim Färben durch vergleichende Versuche festzustellen, bedient man sich häufig beliebiger Verfahren und zuweilen auch solcher Methoden, welche als für sämtliche Farbstoffe dieser Art geeignet nicht betrachtet werden können. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß bei der Prüfung von diversen Schwefelfarbstoffen nach demselben Modus falsche Resultate hinsichtlich der Ergiebigkeit erhalten werden. Nach dem Vorschlag des Verf. sollen nun die Schwefelfarbstoffe in Gestalt ihrer Leukoverbindungen aus der Küpe gefärbt werden, wobei die nicht gebundene Menge des Farbstoffs besonders zur Bestimmung kommt. Je leichter ein Farbstoff im Wasser löslich ist in Form einer Leukoverbindung, um so schlechter läßt er sich unter diesen Bedingungen ausfärbten. Dadurch wird es verständlich, daß ein Farbstoff von verhältnismäßig guter Ergiebigkeit unter Umständen geringere Färbungen ergibt, als ein solcher von schwächerer Färbekraft. Die Beschaffenheit der Küpe in bezug auf Konzentration und Gehalt an Alkali spielt dabei naturgemäß eine Rolle. Als Beispiel sind zwei Versuche beschrieben, bei welchen unter gleichen Bedingungen das Thionalschwarz T extra (Sandoz) und das Schwefelschwarz T extra (Berlin) in einem Obermaierapparate ausgefärbt wurden. In dem Waschwasser wurde die Leuko-verbinding mit Salzsäure ausgefällt und auf gewogenem Filter gesammelt.

Massot.

David Paterson. Ein interessantes Färbeexperiment: Umwandlung von Malachitgrün in sein Carbthiol durch den Einfluß von Eieralbumin. (J. Dyers & Col. 10, 244 [1908].)

Ebenso wie durch Schwefelwasserstoff, so wird Malachitgrün (und ähnliche eine Carbinolgruppe enthaltende Farbstoffe) durch Eiweiß in das farblose Carbthiol umgewandelt. Durch Ansäuern kommt die Farbe wieder zum Vorschein. Dieselbe Reaktion tritt auch beim Dämpfen von mit solchen Farbstoffen gefärbter Wolle auf, wo eine leichte H_2S -Entwicklung stattfindet.

P. Krais.

Das Schönen und Abdunkeln küpenblauer Wollwaren. (Appret. 1908, 333.)

Teils um eine gewünschte Nuance genau zu treffen und (leider; D. Ref.) teils auch, um an Indigo zu sparen, wird durch Grundieren und Übersetzen an den Küpenfarben korrigiert. Statt der früher hierfür gebräuchlichen, höchst lichtunechten Farbstoffe empfiehlt Verf. echtere, wie Echtsäureviolett AzR (M), Alizarinrot bläulich auf Chrombeize oder Eisenbeize. Zum eigentlichen „Schönen“ aber werden immer noch Methylviolett und Viktoriablau angewandt.

P. Krais.

Moderne helle Färbungen auf wollseidene Damenkleiderstoffe. (Appret. 1908, 331.)

Praktische Winke für die Vorbereitung und Färbung dieses sehr empfindlichen Artikels. Es wird

hauptsächlich empfohlen, lieber mit wenigen, aber gut geeigneten Farbstoffen die ganze Reihe der Modelle darzustellen, als unendlich viele verschiedene Farbstoffe zu versuchen.

P. Krais.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf

Baumwolle oder Seide. (Nr. 204 514. Kl. 8m.

Vom 13./2. 1907 ab. Arthur G. Green in Leeds, Engl.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle oder Seide, dadurch gekennzeichnet, daß man das Garn oder Gewebe durch Klotzen oder Drucken mit einer Lösung behandelt, die aus einer Mischung von Anilin oder seinem Homologen mit einem Paradiamin oder Para-aminophenol, einem Kupfersalz und Salzsäure bzw. Ameisensäure oder einem Gemische dieser beiden Säuren besteht, worauf man schließlich das Schwarz in gewöhnlicher Weise durch Dämpfen oder Lüften (Hängen) entwickelt.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Klotzlösung oder Druckfarbe verwendet, die aus einem Gemisch von Anilin oder seinen Homologen mit Paraphenylendiamin oder seinen Homologen, Kupferchlorür, einem Alkalichlorid und Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure, ev. unter gleichzeitigem Zusatz einer organischen Säure, besteht.

3. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Mineralsäure Ameisensäure bei der Herstellung der Klotz- bzw. Druckfarbe verwendet. —

Die bisherigen Verfahren zur Darstellung von Anilinschwarz waren bei Baumwolle nur mit großer Vorsicht verwendbar, weil durch die Säure und die oxydierende Wirkung der aus den Chloraten gebildeten Chlorsauerstoffverbindungen die Baumwollfaser geschwächtet wurde. Das vorliegende Verfahren dagegen erfordert keine besondere Sorgfalt und ermöglicht gleichzeitig eine vollständige Ausnutzung des Anilins und die Anwendung auch in solchen Fällen, wo eine längere Dämpfung notwendig ist. Das wesentliche Kennzeichen des Verfahrens ist, daß keine besonderen Oxydationsmittel, sondern nur der Sauerstoff der Luft unter Mithilfe eines Sauerstoffträgers (Kupfersalz) benutzt wird. Das hier als Katalysator dienende Paradiamin oder Para-aminophenol ist zwar schon bei der Darstellung von Anilinschwarz benutzt worden, jedoch nur in Gemeinschaft mit Oxydationsmitteln und außerdem in beträchtlicher Menge, so daß es wahrscheinlich in die Konstitution eintritt. Das Verfahren erfordert endlich sehr viel geringere Säuremengen.

Kn.
Ernst Jentsch. Das Beschweren und Färben von

Schwarz auf Tussahseide. (Färber-Ztg. Lehne)

21, 345 [1908.]

Verf. gibt ein technisch sehr klares Rezept, wodurch ein gleichmäßiges Schwarz erzielt wird, was bei der festen Drehung der Tussahseide sonst Schwierigkeiten bietet. Die Färbung wird mit Brillantgrün und Echtrot [C], die Beschwerung mit. Chlorzinn und Natriumphosphat vorgenommen. (Mit diesen Farben wird die Lichtheit aber sehr mangelhaft sein. D. Ref.)

P. Krais.

Canille Favre. Baumwolldruck mit Schwefelfarben.

(Rev. mat. col. 144, 345 [1908].)

Die Einführung der Schwefelfarben in die Druckerei ist nicht nur wegen ihrer meist guten Echtheit wün-

schenswert, sondern auch deshalb, weil sie sich ohne Schwierigkeit mit den so hervorragend echten Farben der Indanthren-, Algol- und Thioindigoreihe und mit Chlor- und Bromindigo kombinieren lassen. Die schlechten Resultate, die vielfach erzielt worden sind, sind in erster Linie zwei Ursachen zuzuschreiben: der unrichtigen Beschaffenheit des Dampfes und der fehlerhaften Zusammensetzung der Druckpaste. Der Dampf muß so luftfrei als irgend möglich sein; bei zweiminutenlangem Dämpfen, wobei der Dampf in großer Menge von unten in den Mather-Platt eintrat, und das nasse Thermometer 90,5°, das trockne 101,6° zeigte, wurden tadellose Drucke (mit Auronalfarben von Weiler-ter Meer) erzielt.

P. Krais.

Färben und Appretieren von Schirmstoffen. (Appret. 44, 345 [1908].)

Der Artikel gibt eine eingehende Beschreibung der Fertigstellung von baumwollenen und baumwollseidenen Regenschirmstoffen. Die ganzseidenen werden im Garn gefärbt, die wollseidenen kommen kaum mehr in Betracht. Die baumwollseidenen Stoffe werden anilinoxydationsschwarz, die baumwollenen jetzt meist schwefelschwarz gefärbt.

P. Krais.

Verfahren zur Nachbehandlung von Sulfinschwarzfärbungen. (Nr. 204 442. Kl. 8m. Vom 9./10. 1907 ab. Richard vom Hove jr. in Bur-scheid.)

Patentanspruch: Verfahren zur Nachbehandlung von Sulfinschwarzfärbungen, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Sulfinschwarz gefärbte und gespülte Baumwolle längere Zeit liegen bleibt und dann mit warmer Schwefelnatriumlösung behandelt, gespült und sofort gut getrocknet wird. —

Die Sulfinschwarzfärbungen sind zwar vorzüglich echt, können aber trotzdem beim Waschen in heißer Seimierseifenlösung das Seifenbad etwas anfärben. Dies wird nach vorliegendem Verfahren vermieden. Eine Behandlung alsbald nach dem Färben und Spülen ergibt weniger gute Resultate. Wesentlich ist auch, daß zunächst gut gespült wird, während ein Liegenlassen ungespülter Färbungen die Reib- und Waschechtheit beeinträchtigt. Die sonst übliche alkalische Nachbehandlung zur Sicherung der Haltbarkeit der Faser verbessert die Reib- und Waschechtheit nicht und kann die Behandlung mit Schwefelnatrium nicht ersetzen, diese aber auch nicht durch sie ersetzt werden.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten. (Nr. 204 063. Kl. 12i. Vom 12./12. 1907 ab. [B]. Zusatz zum Patente 119 676 vom 24./5. 1899¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 119 676 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten, darin bestehend, daß man hier in eine Mischung von Zinkstaub mit einer Lösung von Alkalien oder Alkalosalzen solcher Säuren, die keine stärkere Acidität besitzen als die schweflige Säure selbst, so lange gasförmige schweflige Säure einleitet, bis in der Mischung so viel schweflige Säure absorbiert ist, als dem Verhältnis von 2 Mol. Alkalihydroxyd zu 3 Mol. schwefliger Säure entspricht. —

¹⁾ Diese Z. 14, 476 (1901).

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung noch konzentrierterer Alkalihydrosulfitlösungen als durch Eintragen von Zinkstaub in schwefeldioxyschweiflige Bisulfitlösungen. Es bildet sich zunächst Zinkalkalihydrosulfit, aus dem in bekannter Weise durch Umsetzung mit Ätzkalk usw. Alkalihydrosulfit gewonnen wird. Die glatte Ausführbarkeit war nicht vorauszusehen, da Natriumhydrosulfit durch freie schweflige Säure zerstört wird. Die erhaltenen Lösungen besitzen eine bedeutend höhere Reduktionskraft als die nach dem erwähnten Patent, weil bei dem älteren Verfahren zur Absorption der schwefligen Säure relativ große Wassermengen notwendig sind, während man hier in konz. Mischung arbeiten kann, da anscheinend die schweflige Säure direkt chemisch gebunden wird.

Kn.

Verfahren zum Ätzen von Indigofärbungen mittels

Formaldehydhydrosulfite oder Formaldehydsulfoylate. (Nr. 204 565. Kl. 8n. Vom 27./2.

1907 ab. Max Schwarz in Hilden [Rhld.].)

Patentanspruch: Verfahren zum Ätzen von Indigofärbungen mittels Formaldehydhydrosulfite oder Formaldehydsulfoylate, dadurch gekennzeichnet, daß man Druckfarben, welche diese Reduktionsmittel enthalten, unter Zusatz von primären, sekundären oder tertiären Aminen in geeigneter Verdickung aufdrückt, dämpft und das gebildete Indigoweiß durch Lauge von der Faser abzieht. —

Die erzielten Ätzungen übertreffen an Reinheit noch die nach Patent 194 878 mittels beständiger Hydrosulfitverbindungen erhaltenen. Wahrscheinlich bilden sich Aminoderivate des Formaldehydhydrosulfits oder -sulfoylats, die allerdings schon im Zeugdruck benutzt worden sind (frz. Pat. 368 355), dort aber als Reserven gegen alkalische Überdruckfarben dienten. Durch das Verfahren wird die Faser nicht geschwächt. Die Kupferwalzen und Stahlrakeln werden nicht angegriffen.

Kn.

C. Gavard. Über das Chromieren der Wolle. (Färber-Ztg. [Lehne] 21, 345 [1908].)

Diese hochinteressante Arbeit sollte jeder Wollfärbere studieren. Verf. weist nach, daß man in vielen Fällen mit bedeutend geringeren Chrommengen auskommen kann (in einem Falle z. B. mit 1,2% statt 4%) als die Farbenfabriken in ihren Rezepten und Musterkarten empfehlen. Dies wird ein guter Ausweg sein, um die durch das Chromieren hervorgerufene Qualitätsbeeinträchtigung der Wolle zu vermindern.

P. Krais.

Eduard Herzinger. Diastafor als Appreturmittel.

(Appret. 1908, 361.)

Diastafor, bekanntlich das von der deutschen Diamaalgesellschaft in München in den Handel gebrachte Produkt, enthält so viel Diastase, daß ein Teil davon 10 000 Teile Stärke in Zucker verwandeln kann. Verf. beschreibt die Darstellung von Appreturmassen aus Stärke und Diastafor, die neben löslicher Stärke und Dextrin nur wenig Maltozose enthalten, da der Prozeß an einem bestimmten Punkte durch Aufkochen (wodurch die Diastase unwirksam gemacht wird) unterbrochen wird.

P. Krais.

A. Bolis. Abscheidung von Schlichtmitteln aus den Fasern durch Peroxyde. (L'Industria Tessile e Tintoria 1908, 360. Mailand.)

Verf. hat die Beobachtung gemacht, daß die Per-

oxyde imstande sind, Schlichte und Beschwerungsmittel aus den Fasern zu entfernen, indem sie in saurem Bade auf die Stärke verzuckernd wirken. Läßt man z. B. ein Stückchen Baumwollengewebe mit einer Lösung von 1% Schwefelsäure und 1/2% Natriumperoxyd eine halbe Stunde sieden, so gibt die Stärke keine Jodreaktion mehr. *Bolis.*

H. D. Roberts. **Wiedergewinnung von Natronlauge**

aus Baumwollware im Mercerisationsprozeß. (J. Dyers and Col. **10**, 244 [1908].)

Verf. empfiehlt den von der Calico Printers Assoc. patentierten und von Mather & Platt ausgeführten Apparat zur Entfernung der Lauge aus der Ware. Da aber keine genauen Ausbeutezahlen angegeben werden, läßt sich die Wirkung dieses Apparates nicht mit anderen in Vergleich stellen. *P. Krais.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Über die Lage der Metallmärkte im Kalenderjahr 1908. In Anbetracht der noch keineswegs überwundenen wirtschaftlichen Depression haben die meisten Zweige der Metallindustrie noch relativ günstig abgeschnitten; eine wesentliche Erholung der Metallpreise konnte zwar nicht platzgreifen, doch war im zweiten Halbjahr 1908 eine unverkennbare Neigung zum Besseren vorhanden. Am deutschen Kupfermarkt stellte sich der Preis für Elektrolytkupfer im Januar 1908 auf etwa 132 M pro Tonne, er fiel später bis auf 115 M und erreichte dann im Dezember wieder ein Niveau von 135 M frei Nordseehafen. Die gesamte Kupfereinfuhr Deutschlands kann für 1908 auf ca. 184 749 (157 585) t angenommen werden, der inländische Verbrauch auf 190 625 (164 217) t, die Hamburger und Rotterdamer Kupfervorräte bei Jahresschluß auf nur 3000 (7000) t. Der Kupferexport aus den Vereinigten Staaten dürfte sich nach allen Absatzgebieten auf insgesamt 293 153 (228 836) t stellen. Der Kupferkonsum der Union sank von 1906 bis 1908 von 316 964 t auf 214 120 t und ca. 202 500 t (taxiert). Die Produktion der Vereinigten Staaten Mexikos und Canadas dürfte i. J. 1908 von 454 660 t auf 472 500 t gestiegen sein. Am Bleimarkt wurde Blei anfangs 1908 mit 14 Pfd. Sterl. 15 sh. notiert, der Preis fiel bis Juni auf 12 Pfd. Sterl. 17 sh. 6 d. und stand im Dezember auf ca. 13 Pfd. Sterl. Die Einfuhr fremder Bleierze stellte sich in den ersten elf Monaten 1908 mit 119 506 t ungefähr auf die Höhe der entsprechenden Vorjahrszeit, also wieder ganz wesentlich höher als in den beiden Vorjahren. Der Bleikonsum Deutschlands kann auf 185 000 (187 000) t taxiert werden. Der Zinkpreis betrug bei Jahresbeginn 19^{7/16} Pfd. Sterl. pro Tonne und bei Jahresschluß 21 Pfd. Sterl. pro Tonne. An Zinkerzen wurden in den ersten elf Monaten 1908 nach Deutschland 185 167 (159 173) t eingeführt. Trotz der erheblichen Mehreinfuhr von Zinkerzen und der bedeutenden Bestände, die am Anfang des Jahres 1908 auf den Hütten lagerten, dürfte die einheimische Produktion pro 1908 nur um etwa 5000 t gegen das Jahr 1907 gestiegen sein, da angesichts der niedrigen Zinkpreise nicht mehr einheimische Erze gefördert wurden als in früheren Jahren. Über die Bestrebungen zur Gründung eines internationalen Zinksyndikats wird gesagt, daß die bisherigen Verhandlungen noch im

Gange sind und Aussicht auf Erfolg hätten. Die Preise für Zinn waren im abgelaufenen Jahre beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Der Durchschnittspreis im Januar 1908 betrug etwa 124 Pfd. Sterl., bis Mitte April trat eine Erhöhung bis auf etwa 145 Pfd. Sterl. ein. Der dann folgende Rückschlag war auf umfangreiche Glattstellungen einer größeren asiatischen Spekulantengruppe zurückzuführen. Die Preise fielen bis auf 126 Pfd. Sterl.; Ende Dezember betrug dann der Zinnpreis wieder 133 Pfd. Sterl. Die heimische Zinnproduktion kann pro 1908 auf 6500 (6000) t, der deutsche Verbrauch auf etwa 15 000 t geschätzt werden. (Nach Jahresbericht der Fa. Aron Hirsch-Halberstadt.)

Kanada. Das Ontario Bureau of Mines hat über die Erzproduktion der Kobaltminen in dem Tamis-Ramingbezirk während der letzten vier Jahre folgenden Bericht veröffentlicht; die Werte sind in 1000 Doll. angegeben:

	1904	1905	1906	1907
Erz:	Doll.	Doll.	Doll.	Doll.
Nickel	3,4	10	—	1,2
Kobalt	20	100	80,7	104,4
Arsenik	0,9	2,7	15,9	40
Silber	111,9	1360,5	3667,5	6155,4
Zusammen:	136,2	1473,2	3764	6301

Von dem Erz gingen 40% nach Raffinerien in den Verein. Staaten, insbesondere Neu Jersey. In Canada selbst beschränkt sich die Raffination fast ganz auf Copper Cliff, Ontario. *D.*

Verein. Staaten von Amerika. Über die Förderung von Asbest und Herstellung von Asbestwaren in den Verein. Staaten liegt ein Bericht des Kaiserl. Konsulats in Atlanta vor. Der weitaus größte Teil des in den Verein. Staaten verarbeiteten Rohasbests stammt aus dem Auslande, besonders aus Canadas. In letzterem Lande betrug die Förderung (in short tons zu 907 kg): 1896: 10 891, 1898: 16 123, 1900: 21 620, 1902: 30 219, 1904: 35 635, 1905: 50 670, 1906: 59 283, 1907: 62 018. Der Wert der letzteren Menge betrug 2 482 984 Doll. Während des Fiskaljahres 1906/07 wurden 73% der kanadischen Produktion im Werte von 1 812 578 Doll. nach den Verein. Staaten ausgeführt, während die letzteren aus Deutschland, Italien und England zusammen nur für etwa 1646 Doll. Asbest einführten. Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die Werte der Einfuhr von Rohasbest und Asbestwaren, sowie der Produktion von Rohasbest in den Verein. Staaten während der Jahre 1898—1907: