

Ausführungsbestimmungen zum Patent- und Mustergesetz von 1907, vom 17./12. 1907 (235).

Gesetz vom 1./8. 1908 zur Erläuterung des Artikels 92 des Patent- und Mustergesetzes von 1907 (257).

Ausführungsbestimmungen zum Musterschutzgesetz, vom 17./12. 1907 (264).

Inkrafttreten des Art. 8 des Gesetzes vom 28./8. 1907, betreffend die Zusammenfassung der Gesetze betreffend die Erfindungspatente und die Eintragung von Mustern, sowie gewisser Gesetze betreffend die Handelsmarken (293).

VI. Vereinigte Staaten. Vereinigte Staaten von Amerika-Großbritannien. Vertrag, betreffend den gegenseitigen Markenschutz in Marokko (131).

Vereinigte Staaten von Amerika-Schweiz. Erklärung, betreffend die Nichtanwendung des Art. 18, Abs. 1 des schweizerischen Patentgesetzes auf die Vereinigten Staaten von Amerika (131).

Vertrag vom 19./5. 1908 zwischen den Vereinigten Staaten von Amerika und Japan zum Schutze der Erfindungen, Muster, Handelsmarken und des künstlerischen und literarischen Urheberrechts amerikanischer Bürger und japanischer Untertanen in China (208).

Vereinigte Staaten von Amerika-Japan. Der Vertrag zum Schutze der Erfindungen usw. ist am 16./8. 1908 in Kraft getreten (258).

Vereinigte Staaten von Amerika. Änderungen mehrerer Abschnitte der revidierten Statuten vom 23./5. 1908, betreffend das Patentrecht (261).

Bekanntmachung des Patentamts der Vereinigten Staaten vom 23./9. 1908, betreffend Abänderung der Rule 47 der Rules of Practice (293).

VII. Italien. Bestimmungen über Markenschutz, unlauteren Wettbewerb und gewerblichen Rechtsschutz für die Kolonie Erythräa (234).

VIII. Schweiz. Vollziehungsverordnung zum Bundesgesetz vom 21./6. 1907, betreffend die Erfindungspatente. Vom 15./11. 1907 (12).

IX. Dänemark. Dänemark-Belgien, Frankreich, Italien. Verträge, betreffend den gegenseitigen Markenschutz in China (131).

Dänemark-Schweden. Vertrag, betreffend den gegenseitigen Schutz von Mustern und Modellen (203).

X. Türkei. Mitteilung, betreffend Änderungen des Patentgesetzes vom 18./2. 1879 (162).

XI. Portugal. Mitteilung, betreffend Warensendungen vom Auslande mit dem Namen eines in Portugal ansässigen Kaufmanns (285).

XII. Australien. Gesetz vom 28./8. 1906, betreffend das Urheberrecht an gewerblichen Mustern (19).

Novelle vom 12./10. 1906 zum Patentgesetz von 1903 (48).

Mitteilung, betreffend die Ausführungsbestimmungen zum Bundesgesetz vom 28./8. 1906 (191).

XIII. Dominikanische Republik. Gesetz vom 16./5. 1907, betreffend die Fabrik- und Handelsmarken (173).

XIV. Mexiko. Mitteilung, betreffend den Schutz von Warenzeichen (175).

XV. Japan. Weltausstellung 1912. I. Gesetz Nr. 5 vom 27./2. 1908, betreffend Befreiung der in der Großen Ausstellung auszustellenden ausländischen Waren von Zöllen und Verbrauchssteuern.

2. Gesetz Nr. 22 vom 17./3. 1908, betreffend Schutz der Erfindungen, Muster, Gebrauchsmuster und Handelsmarken für Gegenstände, die in der Großen Ausstellung ausgestellt werden (179).

Rundschreiben des Ministers für Ackerbau und Handel an die Gouverneure in den Provinzen, betreffend die Hinderung unlauteren Wettbewerbs auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes, vom 29./2. 1908 (202).

Zusammenstellung der in Japan registrierten Handelsmarken (285).

XVI. Zentralamerika. Allgemeiner Friedens- und Freundschaftsvertrag vom 20./12. 1907 (205).

XVII. Britisch-Indien. Bestimmungen über Eintragung von Warenzeichen usw. (227).

XVIII. Niederländisch-Indien. Verordnung vom 2./3. 1908, betreffend die Abänderung und Ergänzung der Königlichen Verordnungen vom 9./11. 1893 und 31./5. 1905, enthaltend Bestimmungen bezüglich der Fabrik- und Handelsmarken (228).

XIX. Nicaragua. Handelsmarkengesetz vom 21./11. 1907 (229).

XX. Cuba. Förmlichkeiten, betreffend die Eintragung von Marken, Erlaß Nr. 645 (253).

## Referate.

### I. I. Allgemeines.

**Kurt Arndt. Die Bedeutung der Kolloide für die Technik.** (Z. f. Kolloide 4, 1—5. Januar 1909.) Verf. bezeichnet die Kolloide in für den Laien verständlicher Weise als feste, nicht krystallinische, aber auch nicht amorphe Substanzen, alle organischen und anorganischen Gallerten umfassend, sowie die Textilfaser, Leder usw. und erläutert den Begriff der kolloiden Lösung und ihrer Eigentümlichkeit, auszuflocken oder beständiger zu werden, um dann eine Reihe von technischen Prozessen zu besprechen, welche sich auf die besonderen Eigen-

schaften der Kolloide aufbauen. So die Herstellung des Goldrubinglases, welches das Gold in kolloidaler Lösung enthält, aus der es sich beim Abkühlen zunächst in so kleinen Teilchen ausscheidet, daß das Glas farblos bleibt, während sie bei wiederholter Erhitzung wachsen und die Masse färben. Auch die Färbung des natürlichen Rubins schreibt Verf. einer kolloiden Lösung von Chromoxyd zu, da sie sich mit der Temperatur verändert. — Bei Herstellung der Silberspiegel kommt es darauf an, daß aus der kolloiden Silberlösung das Silber nicht in Form von Pulver oder Flittern ausflockt, sondern sich als zusammenhängende Metallschicht niederschlägt,

zu welchem Zweck Verf. empfiehlt, auf der Glasscheibe zunächst eine unsichtbare Silberschicht niederzuschlagen, deren Teilchen nun in der kolloidalen Lösung als Keime wirken, ganz ähnlich, wie auch die nasse Vergoldung von Glas zu erzielen ist. — Bromgelatineplatten erreichen die höchste Lichtempfindlichkeit erst durch das Lagern, während dessen sich die in kolloider Lösung befindlichen Bromsilberteilchen zusammenballen. — Die Reinigung der Abwässer durch Faulen beruht auf dem Ausflocken der kolloidgelösten organischen Stoffe. Der an den Flußmündungen abgelagerte, sehr fruchtbare Schlick bildet sich in einer dem Fäulnisprozeß ähnlichen Weise aus den vom Fluß mitgerissenen festen Teilchen. — Bei Herstellung von Glasschmelzhäfen durch Formguß erzielt man durch Zusatz einer kleinen Menge Soda zum feuerfesten Ton eine gleichmäßigere und widerstandsfähigere Masse, welche sich nicht absetzt. — Die Porzellanerde muß lagern, damit das dabei auftretende freie Alkali sie in die Kolloidform überführt, in der sie erst die höchste Plastizität erreicht. — Das billigere, aber spröde Wolfram kann an Stelle des Tantals für Glühlampen verwendet und zu Fäden von 0,05 mm ausgezogen werden, indem man es in feinst zerteilter Form durch wechselweise Behandlung mit Säuren und Alkalien in den Kolloidzustand überführt. Aus konz. Lösung ausgefällt, zeigt es sich dann bildsam und für Herstellung der Fäden geeignet, in welchen nun das Wolfram durch den elektrischen Strom selbst zu einem festen Metallfaden zusammensintert. — Viele Kolloide sind zu Klebstoffen geeignet, indem sie in die feinsten Zwischenräume eindringen. In der Keramik bilden die kolloiden Silicate selbst das Bindemittel, wie auch das Abbinden des Zements als das Eintrocknen einer kolloiden Grundmasse von Kalkhydrosilicaten und Aluminaten aufgefaßt wird. — Wegen ihrer Fähigkeit, Flüssigkeiten aufzusaugen, werden die Kolloide als Füllmasse für Trockenelemente, als Diaphragmen usw. verwendet. Ihre Absorptionsfähigkeit wird in der Gerberei, Färberei usw. benutzt, und Verf. verspricht sich bei weiterem Ausbau der Kolloidchemie noch reiche Ausbeute für die Technik. *Fw.* [R. 793.]

**A. Johnsen.** Über die Entstehung von Wasserstoffgas in Kalisalzlagern. (Kali 3, 118 u. 119. 15./3. 1909. Göttingen.)

Verf. will zeigen, daß, wenn die im Karnallit befindlichen Eisenglanzplättchen nicht als solche bei der Ausscheidung der Karnallitkrystalle von diesen eingeschlossen wurden, sondern erst sekundär innerhalb der festen Karnallitkrystalle entstanden sind, die Richtigkeit der P r e c h t'schen Wasserstoffhypothese so gut wie bewiesen ist. Er bezieht sich unter anderem auf Beobachtungen und Versuche von G. R o s e und B o c k. *ö.* [R. 1189.]

**F. Krafft und A. Knocke.** Über die Flüchtigkeit von Arsen und Thallium im Vakuum und über eine Methode zur Berechnung des Siedepunktes von Metallen. (Berl. Berichte 42, 202. [23./1. 1909.]

K r a f f t hat früher gezeigt, daß der wesentliche Prozeß beim Sieden in der Überwindung der Schwerkraft besteht. Der experimentelle Beweis für diese Tatsache wurde darin gefunden, daß die Elemente Quecksilber, Cadmium, Zink, Kalium, Natrium,

Wismut, Silber vom ersten Beginn der Verdampfung im Vakuum bis zum Sieden in demselben einer ebenso großen Wärmezufuhr bedürfen, wie zur Überwindung des Luftdrucks erforderlich ist. Diese neue Gesetzmäßigkeit wurde von den Verff. am Arsen geprüft. Es wurde gefunden die beginnende Verdampfung bei 0 mm Druck bei 96°, Sublimation bei 0 mm Druck bei 325° — Differenz 229° — und Sublimation bei 760 mm Druck bei 554° — Differenz 229°. Man kann also bei jedem Metall aus zwei dieser Konstanten die dritte berechnen. Dies wurde beim Thallium ausgeführt. Es wurde gefunden die beginnende Verdampfung bei 0 mm Druck bei 174°, der Siedepunkt bei 0 mm Druck bei 818° — Differenz 644°. Daraus berechnet sich der Siedepunkt bei 760 mm Druck zu 1462°. Hiervon hat schon M o i s s a n Gebrauch gemacht bei der Berechnung des Siedepunktes von Kupfer und Gold. *Kaselitz.* [R. 810.]

**A. Knocke.** Über Verdampfung von schwerflüchtigen Metallen, insbesondere Platin und Eisen, in evakuierten Glasgefäßen. (Berl. Berichte 42, 206. [23./1. 1909.]

Die Metalle lassen sich im Vakuum schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verflüchtigen. Verf. hat folgende Werte für die beginnende Verdampfung gefunden.

Ca. . . . .	398°
Sr. . . . .	375°
Ba . . . . .	355°
Mg . . . . .	415°
Pt. . . . .	540°
Ir. . . . .	660°
Pd . . . . .	735°
Os. . . . .	ca. 800°
Fe. . . . .	755°
Co. . . . .	640°
Ni. . . . .	ca. 750°

*Kaselitz.* [R. 811.]

**Milorad Z. Jovitschitsch.** Die Löslichkeit des Chromoxyds. (Wiener Monatshefte 30, 47 [1909].)

Nach den Versuchen des Verf. ist die Behauptung, daß stark gechlühtes Chromoxyd in Säuren unlöslich sei, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Verf. hat reines Chromoxyd bis auf geringe Spuren mit Salpetersäure in Lösung gebracht und dabei ein bis jetzt unbekanntes Nitrat der Formel  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3$  erhalten. Es zieht aus der Luft Wasserdampf an und geht dabei in die Verbindung  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  über. *Kaselitz.* [R. 817.]

**A. Hantzsch.** Polymerie als Ursache der Farbenverschiedenheit von Haloidsalzen und Sulfiten. (Berl. Berichte 42, 68. [23./1. 1909.]

*Kaselitz.* [R. 807.]

**Arthur Rosenheim.** Die Hexarhodanatsalze des Molybdäns. Zur Erwiderung an Johanna Maas und J. Sand. (Berl. Berichte 42, 149. [23./1. 1909.]

*Kaselitz.* [R. 808.]

**Chr. J. Hansen.** Über Verdampfung und Sublimation, insbesondere hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen, bei Minimaltemperaturen im Vakuum. (Berl. Berichte 42, 210. [23./1. 1909.]

Betrachtet man die absoluten Siedepunkte von Metallen unter 760 mm Druck und unter 0 mm Druck (vgl. d. obenst. Ref.), dann findet man für die einatomigen Metalle das Verhältnis der betreffenden ab-

soluten Temperaturen nahezu konstant, und zwar gleich 1,47. Auch der Vergleich der minimalen Verdampfungstemperaturen mit den Siedepunkten unter 0 mm Druck (beide absolut) führt zu einem gleichartigen Ergebnis; der Quotient beträgt hier 1,89. Die Regel von Ramsay und Young: „Das Verhältnis der zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe ist konstant“, trifft gleichfalls zu. Bei mehratomigen Metallen treten diese Regelmäßigkeiten zurück. Verf. hat dann die Flüchtigkeit einiger unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbaren aliphatischen Verbindungen im völligen Vakuum bestimmt; so von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure und den entsprechenden Ketonen. Die Flüchtigkeitsschranken schwanken zwischen 22 und 60°; doch zeigen sich auch hier gewisse Regelmäßigkeiten. Bei aromatischen Substanzen beginnt die Sublimation oft bei sehr niedrigen Temperaturen. Hier wurden Phenanthren, Anthracen, Phenanthrenchinon, Anthrachinon, Alizarin, Reten, Chrysen u. a. untersucht. *Kaseltz.* [R. 812.]

## 1. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

**J. K. Phelps und L. H. Weed.** Vergleich zwischen Bernsteinsäure, Arsenitrioxyd und Silberchlorid als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie.

Eine mit Hilfe von Bernsteinsäure genau eingestellte Salzsäure (Z. anorg. Chem. 59, 114—119) kann dazu benutzt werden, aus einem Jodid-Jodatgemisch eine bestimmte Menge Jod frei zu machen, mittels deren wiederum eine  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung eingestellt werden kann. Diese kann weiter zur Einstellung von Jodlösung benutzt werden, und insofern kann die Bernsteinsäure als Urtiter nicht allein für die Acidimetrie und Alkalimetrie, sondern auch für die Jodometrie betrachtet werden. Nach den Versuchen der Verff. kann so der Gebrauch der  $\frac{1}{10}$ -n. Arsenigsäurelösung, der wegen der unvollständigen Löslichkeit der arsenigen Säure in Alkali nicht rätlich sein soll, umgangen werden. *Wr.* [R. 500.]

**R. Hottinger.** Offene Wägung hygroskopischer Körper durch Extrapolation. (Z. anal. Chem. 48, 73—78. Januar 1909.)

Wird ein trockener Körper (Tiegel, Gläschen usw.) aus dem Exsiccator herausgenommen, so adsorbiert er sehr energisch Luftfeuchtigkeit. Werden die Gewichtszunahmen als Ordinaten auf eine Zeitabszisse aufgetragen, so erhält man eine ansteigende, gleichmäßig verlaufende Kurve, die nach wenigen Minuten sich der Horizontalen nähert. Die erste Ordinate fällt natürlich nicht auf den Anfangspunkt des Koordinatensystems, da die erste Beobachtung ja erst nach einer gewissen Zeit abgeschlossen ist. Diese für eine Wägung mit drei Anschlägen nötige Zeit, einschließlich der Reiterverschiebung, wird etwa eine Minute dauern, die folgenden Wägungen etwas weniger. Werden nun die beobachteten und als Kurve eingetragenen Wägungen gegen die y-Achse hin extrapoliert, etwa wie der absolute Temperaturnullpunkt extrapoliert werden kann, so wird

die Kurve die Ordinatenachse schneiden, und diese Achse stellt die Gewichtszunahme Null dar oder das Gewicht des Körpers in dem Moment seiner Entnahme aus dem Exsiccator. Statt das Gewicht auf die Ordinaten abzutragen, kann man natürlich auch nur die Ausschläge der Wage oder die Nullpunkte benutzen. *Wr.* [R. 716.]

**Vorrichtung zur Bestimmung der Zähigkeit flüssiger Körper.** (Nr. 207 178. Kl. 42l. Vom 1./5. 1906 ab. W. Graaff & Co. G. m. b. H. in Berlin und Hans Mikorey in Schöneberg. Zusatz zum Patente 205 235 vom 17./3. 1905<sup>1</sup>.)

*Patentanspruch:* Vorrichtung zur Bestimmung der Zähigkeit flüssiger Körper nach Patent 205 235, dadurch gekennzeichnet, daß auf der verschiebbar gelagerten Meßschraubenwelle der Anker des elektrischen Antriebsmotors befestigt ist. —

Die Kraftlinien des Elektromotors wirken dabei ähnlich wie Federn und suchen der Arbeit der Schraube entgegenzuwirken. Je nach dem Zähigkeitsgrade der zu messenden Flüssigkeit wird die Meßschraube den Anker mehr oder weniger entgegen der Wirkung der Kraftlinien aus seiner mittleren Lage zwischen dem Magnetgestell hinausdrängen, was durch Zeigerausschlag gemessen wird. *W.* [R. 1144.]

**Spillner.** Zur Bestimmung der Schwebestoffe in Abwässern. (Chem.-Ztg. 33, 172—173. 16./2. 1909.)

Die Veröffentlichung von P. Bernhardt: „Der Goochtiiegel in der Abwasseranalyse“ (Chem.-Ztg. 32, 1227 [1908]) konnte leicht die Meinung erwecken, als sei bis dahin der Goochtiiegel in dieser Richtung noch nicht gebraucht worden. Verf. weist demgegenüber auf eine ziemlich verbreitete Anwendung des Goochtiiegels hin. Außerdem führt er noch einige andere brauchbare Methoden zur Bestimmung der Schwebestoffe in den Abwässern vor. Nicht unerwähnt möchte er auch lassen, daß es eine empfehlenswerte Modifikation des Goochtiiegels gibt. Es ist dies der sog. Vollerstiigel. Hier ist der Mittelteil des Bodens noch innen hochgestülpt, und die Löcher sind horizontal durch den Mantel dieses Zylinders geführt. Diese Einrichtung gewährt nicht geringe Vorteile. *ö.* [R. 912.]

**C. Przibilla.** Über die Berechnung des Kaliumgehalts der kalihaltigen Salzgesteine aus deren spezifischem Gewicht. (Kali 3, 117 u. 118. 15./3. 1909. Vienenburg.)

Man hat Methoden ausgebildet, um in kurzer Zeit mit wenig Mühe das spez. Gew. von Salzmineralien zu ermitteln und daraus den Gehalt an Kalium zu bestimmen. Verf. hat diese Methoden auf kalihaltige Salzgesteine angewendet und gefunden, daß ihr Wert illusorisch ist. *ö.* [R. 1188.]

**Ernst Alefeld.** Eine Vereinfachung der gravimetrischen Halogensilberbestimmung. (Z. anal. Chem. 48, 79—80. Januar 1909. Kiel.)

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung von Halogenwasserstoffsäuren mit Silbernitrat erhitzt man stets die Lösung vor oder nach der Fällung, um das Zusammenballen des Halogensilbers zu bewirken. Sodann läßt man in der Wärme absetzen und filtriert erst, wenn die Lösung erkaltet ist, da Chlor- und Bromsilber in heißem Wasser etwas lös-

<sup>1</sup>) Diese Z. 22, 450 (1909).

lich sind. Das Erhitzen und also auch das nachträgliche Erkaltenlassen kann man sich nach den Erfahrungen des Verf. ersparen, wenn man der zu fällenden Lösung etwas Äther zusetzt.

Wr. [R. 718.]

**E. Ebler. Über die Trennung der Erdalkalimetalle.** (Z. anal. Chem. 48, 175—179. Heidelberg.)

Das Verfahren, das in kürzester Zeit eine genaue Trennung der drei Erdalkalimetalle gestattet, gründet sich darauf, daß Chlorbarium in etwa 10fach normaler wässriger Salzsäure so gut wie unlöslich ist, während sich Chlorstrontium und Chlorcalcium leicht darin lösen. Letztere Lösung wird eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, und das Strontium mit verd. (0,15%) Schwefelsäure gefällt. Das Calcium wird als Oxalat bestimmt. ö. [R. 1190.]

**H. Wegelius und S. Kilpi. Eine Methode der Quecksilberbestimmung in jodidhaltigen Lösungen.** (Z. anorg. Chem. 61, 413—416. 27./2. 1909. Helsingfors.)

Verff. berichten über Versuche, genaue Bestimmungsmethoden für Quecksilber und Jod in Lösungen der Kaliumquecksilberjodide zu finden. Die Bemühungen, das Quecksilber auf gewöhnlichem Wege als Sulfid zu fällen, schlugen fehl. Auch der Versuch, vor der Fällung mit  $H_2S$  das Jod als Silberjodid aus der Lösung zu entfernen, führte nicht zum Ziel. Dagegen ergab die Anwendung von Silberchlorid vorzügliche Resultate. Es wurde frisch-gefälltes und mit heißem Wasser gewaschenes Silberchlorid feucht in die Kaliumjodid-Quecksilberjodidlösung gebracht. Unter Umrühren wurde gelinde erwärmt, bis die Lösung klar war. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen und das Quecksilber dann in gewohnter Weise gefällt und zur Wägung gebracht. ö. [R. 1197.]

**Edward Gudeman. Technische Kohlenanalyse.**

(Proc. Am. Inst. Chem. Engineers, Pittsburg, 28.—29./12. 1908; nach Electrochem. and Metallurg. Ind. 7, 57—58).

Jede technische Analyse bezweckt, einmal das Produkt selbst zu beurteilen, und ferner, den Konsumenten über den Wert des Produktes zu belehren. Die Bewertung kann in Dollars und Cents oder in Angaben über die Wirkungsfähigkeit des Produktes im praktischen Betriebe ausgedrückt werden. Die Bewertung von Kohle für Dampferzeugung soll in Dollars und Cents, auf Grund der unter den besonderen Verhältnissen ihrer Verwendung zu erwartenden Ausbeute, erfolgen. In ihrer gegenwärtigen gewöhnlichen Ausführung enthält die technische Kohlenanalyse dem Verf. zufolge zu viele nebensächliche Einzelheiten, die dem Fabrikanten vielfach unverständlich bleiben. Für alle praktischen Zwecke genügt es, den Gehalt an Wasser, flüchtiger und fixierter Kohle, Schwefel und Asche zu bestimmen, und daraus die Wärmeeinheiten zu berechnen. Für fixierte Kohle verwendet G. die empirische Zahl 13 500 B. T. U. und für flüchtige Kohle 16 500 B. T. U. Zur Bestimmung des Wassers werden 2 g Kohle in einem Platintiegel im heißen Luftbade eine Stunde lang bei 105° getrocknet. Sehr nasse Kohle wird vorher eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade getrocknet. Zur Bestimmung des flüchtigen Kohlenstoffs wird der Tiegel je 2,5 Minuten

über einem einfachen Bunsenbrenner und sodann mit Gebläse erhitzt. Der fixierte Kohlenstoff wird sodann mit direkter Flamme über einem Bunsenbrenner verbrannt. Der Rückstand ist Asche. Der Schwefel wird in einer besonderen Probe mittels der Carbonatnitratmethode bestimmt, wobei mindestens 15 g des Gemenges (2 T. Carbonat: 1 T. Nitrat) für 1 g Kohle verwendet werden.

D. [R. 761.]

**Thomas Ewan. Die Bestimmung von Sulfid im Alkalicyanid.** (J. Soc. Chem. Ind. 28, 10 [1909].)

Bei der Bestimmung von Sulfid in Alkalicyanid geben die Methoden von Williams (colorimetrisch) und Feld (Abspaltung von  $H_2S$  mit  $MgCl_2$  und Titration mit Jod) gute Resultate; die Ausführung dauert aber ziemlich lange. Schnell und einfach kommt man zum Ziele durch direkte Titration mit Bleinitrat. Verf. gibt folgende Vorschrift: 10 g des gepulverten Cyanids werden schnell in 15 ccm Wasser gelöst; man läßt dann schnell die Hauptmenge der Bleinitratlösung aus einer Bürette zufließen. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit, mit einem Tropfen Bleinitratlösung auf Filtrierpapier zusammengebracht, keinen braunen Fleck mehr gibt. Das Resultat muß durch Multiplikation mit 1,25 korrigiert werden, oder man benutzt eine Bleilösung von 2,4 g pro Liter und nimmt 1 ccm als äquivalent 0,01% Kaliumsulfid im Cyanid. Kaselitz. [R. 820.]

**F. W. Frerichs. Ein Apparat zur Untersuchung von verflüssigtem Ammoniak.** (Proceedings Am. Institute Chem. Engineers, Pittsburg, 28. bis 29./12. 1908; nach Electrochem. and Metallurg. Ind. 7, 63—64.)

Verf. gibt eine Übersicht der gegenwärtig gebrauchten Apparate, die teilweise an dem Mangel leiden, daß der Wassergehalt der atmosphärischen Luft von der Probe nicht ferngehalten werden kann, und beschreibt sodann einen Apparat, bei welchem diese Fehlerquelle vollkommen ausgeschlossen ist. Seine Genauigkeit ist durch Wiederholung der Experimente von Lange und Heffter (Chem. Ind. 1898, 2), sowohl mit flüssigem Ammoniak von größter Reinheit, wie mit Mischungen dieses Gases mit bekannten Mengen von Benzol, Pyridin, Alkohol und Wasser nachgewiesen worden. Das flüssige Ammoniak war aus Ammoniumsulfat, das vorher von allen flüchtigen Kohlenstoffverbindungen gereinigt worden war, erzeugt worden, so daß keine Verbindungen, wie Benzol, Pyridin, Alkohol usw. darin vorhanden sein konnten. Der Wassergehalt wurde durch Behandlung mit met. Natrium und Messung des entwickelten Wasserstoffs auf weniger als 0,002% festgestellt. Das Durchschnittsergebnis von 5 in dem neuen Apparat gemachten Analysen wies nach Verdampfung einen Rückstand von nicht über 0,00175% nach, während Lange und Heffter, welche die Urbansche Methode anwendeten, mit flüssigem Ammoniak arbeiteten, das bei Verdampfung 0,2% Rückstand lieferte. Die Genauigkeitsgrenzen des neuen Apparates sind folgendermaßen bestimmt worden: für Wasser 0,002%, für Alkohol 0,006%; für Pyridin 0,009% und für Benzol 0,110%.

D. [R. 763.]

**A. Hes. Über die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure.** (Z. anal. Chem. 48, 81—98. Januar 1909).

Die gewichtsanalytische Methode von Busch (Berl. Berichte **38**, 856) liefert ganz verlässliche Resultate, wenn mit einer ca. 0,1%igen Nitratlösung gearbeitet wird. Aus stark verd. Lösungen wird die Salpetersäure durch Nitron gar nicht oder nur unvollständig gefällt. Dextrin, Gelatine und vielleicht auch andere organische Verbindungen hindern die Krystallisation des Nitronnitrates. Die Gegenwart von Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumphosphat, Magnesiumchlorid, Weinsäure, Citronensäure, Saccharose und Glucose beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht. Oxalsäure bewirkt eine Erhöhung der gefundenen Werte. Chlorsäure fällt das Nitron quantitativ als Nitronchlorat, wenn die Lösung ca. 25% Chlorsäure enthält. Die Methode von Busch kann demnach zur gleichzeitigen Bestimmung der Chlorsäure und Salpetersäure benutzt werden. *Wr.* [R. 715.]

**A. P. Lldoff. Qualitative Prüfung auf Phosphorsäure in Gesteinen.** (Z. anal. Chem. **48**, 172—175. Charkow.)

Verf. will eine Methode beschreiben, die scharf ist und sich von den Mängeln der sonst gebrauchten Methoden freihält. Die feingepulverte Substanz wird in einem Eisenröhrchen stark geglüht, dann mit Pulver von Magnesium oder Magnesium und Aluminium stark erhitzt, bis das Magnesium anfängt, zu verbrennen. Die geglühte und erkaltete Masse übergießt man in einem Probierglas mit einer 20%igen Lösung von KOH. Auf dieses setzt man mit einem Kautschukpfropfen ein gerades Chlorcalciumrohr, das etwas Watte und ein Papier enthält, das mit einer mit Essigsäure schwach angesäuerten 5%igen Lösung von essigsaurem Kupfer getränkt ist. Beim Erhitzen des Probierrohrs entwickelt sich Phosphorwasserstoff, durch den jenes Papier eine schwarze Färbung von Kupferphosphid erhält. Außer Phosphor geben auch Arsen und Stickstoff dunkle Färbungen; ersteres aber einen sehr charakteristischen, metallischen Überzug, letzterer zunächst eine intensiv blaue Färbung.

ö. [R. 1196.]

**R. Ehrenfeld und A. Indra. Zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts.** (Z. anal. Chem. **48**, 24—26. Januar 1909. Brünn.)

Die vorliegende Arbeit enthält eine Abänderung einer bereits früher (Z. anal. Chem. **46**, 710) beschriebenen volumetrischen Bestimmungsmethode für Wismut. Die als Indicator verwendete Cochenille-tinktur wird nach Repiton (Mon. scientif. **21**, 753) hergestellt. Die Wismutlösung wird mit überschüssigem Natriumphosphat in der Kälte gefällt und der Niederschlag abfiltriert. (Die Natriumphosphatlösung ist mittels Normalsäure und Methylorange eingestellt.) Im Filtrat wird die freie Salpetersäure durch Ammoniumacetat gebunden und das überschüssige Natriumphosphat mit einer gegen die Natriumphosphatlösung eingestellten Uranylacetatlösung titriert. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, daß der zuerst ziegelrote Indicator über Grauweiß plötzlich in Graugrün übergeht. Die Beleganalysen weisen einen durchschnittlichen Fehler von 0,6% auf. *Wr.* [R. 719a.]

**J. F. Sacher. Zur Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat.** (Chem.-Ztg. **33**, 218 u. 219. 27./2. 1909.)

Verf. nimmt Bezug auf einen Artikel von E. Rupp in über Ausfällung der Schwefelsäure aus Kaliumsulfatlösungen bei Gegenwart von Chloriden. (Chem.-Ztg. **33**, 17.). Die gegen die sonst übliche etwas abgeänderte Methode Ruppins ergab noch Differenzen bis zu 0,6%. Verf. arbeitete mit stark verd. Lösungen und ließ die Fällung genügend lange stehen. So erhielt er durchaus befriedigende Resultate. *ö.* [R. 906.]

**W. Alexandrow. Notiz zur qualitativen Analyse der schwefelsauren, schwefligsauren und thio-schwefelsauren Salze.** (Z. anal. Chem. **48**, 31 bis 32. Januar 1909. Sordobsk.)

Verf. hat die Methode von Treadwell (kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. 1908, I, 345) und die von Weston und Jeffreys (Chem. News **97**, 85; Chem. Zentralblatt **79**, 1210) als ungenau befunden und empfiehlt folgendes Verfahren: ca. 0,1 g der Salzmischung löst man in etwas Wasser, gießt die Lösung in kochende Bariumnitratlösung, kocht und läßt einige Stunden stehen. Das Bariumsulfat scheidet sich vollständig ab, das Bariumthiosulfat bleibt in Lösung. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag ausgewaschen und auf Schwefelsäure und schweflige Säure geprüft. Das Filtrat fällt man mit Silbernitrat, läßt 30—40 Minuten stehen und setzt etwas Ammoniak zu. Das sich abscheidende Schwefelsilber wird abfiltriert. Säuert man das Filtrat, das Silbersulfid enthält, mit Salzsäure an, so scheidet sich Chlorsilber aus, das abfiltriert wird. Zum Filtrat gibt man Chlorammonium bis zur völligen Klärung und oxydiert mit Bromwasser. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure fällt Bariumsulfat aus. *Wr.* [R. 719.]

**J. Milbauer. Über die Titration der Sulfite mit Permanganat.** (Z. anal. Chem. **48**, 17—24. Januar 1909. Prag.)

Wenn man Sulfidlösungen in einer mit konz. Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung titriert und den Überschuß des Permanganats durch Resttitration bestimmt, so fallen die Resultate im Vergleich zur jodometrischen Bestimmung und zur Theorie zu niedrig aus. Technisch genügend sind die Resultate, wenn man eine Permanganatlösung (1 ccm = 1 mg SO<sub>2</sub>) in zehnfachem Überschuß nimmt, mit mehr als 20 Vol.-% konz. Schwefelsäure ansäuert und sehr verd. Sulfidlösung (höchstens 1 ccm = 1,0 mg SO<sub>2</sub>) zugibt und den Überschuß an Permanganat mit Oxalsäure, Ferrosulfat oder Wasserstoffsuperoxyd bestimmt. — Einige Substanzen, wie Brom, Jod und andere, üben, in Spuren zugefügt, auf die Geschwindigkeit der Oxydation einen fördernden Einfluß aus und vervollkommen die Reaktion auch bei niedriger Konzentration. *Wr.* [R. 720.]

**Kenzo Suto. Ein Beitrag zur Elementaranalyse organischer Substanzen.** (Z. anal. Chem. **48**, 1—17, Januar 1909. Tokio.)

Verf. empfiehlt zur Herstellung einer einwandfreien Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Chlorcalciumapparat, das erstere nach Kopfer (Z. anal. Chem. **17**, 1) auszuziehen und das ausgezogene Ende direkt mit dem Chlorcalciumapparat zu verbinden. Zur Verhütung von Wasserdampfkondensation umzieht er die ganze Stelle mit einem durch Wasserdampf geheizten doppelwandigen Glasrohr

von 20—25 mm Weite. Handelt es sich um die Bestimmung von Stickstoff, Schwefel oder Phosphor, so wird das Verbrennungsrohr vor dem ausgezogenen Teil glatt durchgeschnitten und nach Einschieben (der Kupfer- und Silberspirale oder des Schiffchens) mittels umschnürten Gummischlauchs wieder verbunden. Die zur Verbrennung nötige Luft oder der Sauerstoff wird zuerst mit Kalilauge, dann mit konz. Schwefelsäure gewaschen, worauf sie ein Chlorcalciumrohr und zuletzt ein Natronkalkrohr durchstreicht. Unmittelbar vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr wird sie nochmals durch ein vorgelegtes Chlorcalciumröhrchen getrocknet, da der Zuleitungsschlauch ev. Wasser abgeben kann. Überhaupt müssen alle verwendeten Gummischläuche und Stopfen sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. — Der Gummistopfen am hinteren Ende des Verbrennungsrohres (Eintrittsstelle der Luft oder des Sauerstoffs) wird durch Einlegen eines hohlen Glaszapfens vor Hitze geschützt. — Die Vorrichtung zum Durchleiten von Luft oder Sauerstoff wird eingehend beschrieben. Wr. [R. 714.]

**J. Pesel. Über den Nachweis des Anilins.** (Z. anal. Chem. 48, 37—40. Januar 1909.)

Verf. hat die drei verschiedenen Reaktionen studiert, welche das Anilin mit oxydierenden Substanzen gibt, und zwar meist bei Anwesenheit von Salpetersäure. (Vgl. Z. anal. Chem. 6, 71, 72 und 357; 36, 310; 8, 455 und 1, 375.) Seine Versuche hat er mit folgenden Oxydationsmitteln vorgenommen: 1. chloresigsaures Kalium, 2. unterchlorigsaures Natrium, 3. Natriumnitrit, 4. Bleisuperoxyd, 5. Mangan-superoxyd, 6. Kaliumbichromat, 7. Kaliumpermanganat, 8. Natriumperoxyd. Wr. [R. 717.]

**A. Ronchèse. Anwendung der gasometrischen Methode auf die Bestimmung des Harnstoffs im Urin.** (Bil. Soc. chim. 3, 1135—1141. Dez. 1908.)

10 ccm Urin werden mit 10 ccm eines Gemisches von 100 ccm flüssigem Bleisubacetat und 150 ccm Wasser versetzt, geschüttelt und filtriert. Mit dieser Lösung führt man eine gasometrische Stickstoffbestimmung aus, indem man das erhaltene Stickstoffvolumen mit dem aus 10 ccm einer 2%igen reinen Harnstofflösung entwickelten vergleicht. Enthält der Urin Zucker, so setzt man der reinen Harnstofflösung bis 5% Glucose zu. Ferner bestimmt man das Ammoniak in der Urinlösung. Das erhaltene Resultat, ausgedrückt in Grammen Harnstoff im Liter, wird von dem gasometrisch erhaltenen Grammwert an Harnstoff im Liter abgezogen. Die Differenz gibt den wirklichen Gehalt eines Liters Urin an Harnstoff an. — Das Ammoniak wird folgendermaßen bestimmt: 10 ccm Urin werden auf 100 ccm verdünnt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natron (Phenolphthalein) bis zur schwachen Rosafarbe titriert. Nun fügt man 20 ccm einer Formaldehydlösung (1 : 2) zu und titriert wieder bis zur Rosafärbung. Die nach Zusatz des Formaldehyds verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Natron geben, mit 0,3 multipliziert, die Gramme Ammoniak im Liter Urin an, ausgedrückt als Harnstoff. (NB. zu je 3 ccm verbrauchter Natronlösung muß man 0,1 ccm addieren.) Wr. [R. 521.]

**A. Jolles. Beitrag zur quantitativen Harnstoffbestimmung.** (Z. anal. Chem. 48, 26—30. Januar 1909. Wien.)

Die zu untersuchende Harnstofflösung wird mit Bromlauge behandelt, wobei der Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerlegt wird. Das überschüssige Hypobromit reduziert man mittels Dewardascher Legierung zu Bromnatrium. Nun setzt man die in der alkalischen Lösung festgehaltene Kohlensäure durch Salzsäure in Freiheit, fängt sie in Absorptionsgefäßen auf und bringt sie zur Wägung. Diese Methode liefert nur bei fast reinen Harnstofflösungen ohne organische Verunreinigungen befriedigende Resultate und hat deshalb nur theoretisches Interesse. Wr. [R. 721.]

**Louis E. Levi und E. V. Manuel. Die Jodzahl der Öle.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 3, 386—387.)

Das zur Bestimmung der Jodzahl von Ölen verwendete Chloroform soll möglichst rein und unzersetzt sein und muß deshalb kalt und im Dunkeln aufbewahrt werden. Verf. haben festgestellt, daß sich an Stelle von Chloroform auch Penta-chloräthan und Tetrachlorkohlens-toff verwenden lassen, ohne daß abweichende Resultate erhalten werden. Der entweder mit Natriumthiosulfat und Natronlauge oder mit Jodlösung und Natronlauge gereinigte und destillierte Tetrachlorkohlensstoff kann ohne große Schwierigkeiten unzersetzt aufbewahrt werden.

Schröder. [R. 842.]

**M. J. Stritar. Neue Laboratoriumsapparate.** (Chem.-Ztg. 33, 264. 9./3. 1909.)

Die beschriebenen Apparate sind von P. Haack. Wien 9/3, Gavellogasse zu beziehen. Es handelt sich um einen Apparat zur direkten Kohlensäurebestimmung, der sich gut bewährt hat, um einen Apparat zur kontinuierlichen Gasentwicklung in kleinerem Maßstabe — besonders bei Vakuumdestillationen oder beim Trocknen in einem indifferenten Gasstrom zu empfehlen — um einen Kühler mit engem Mantel, der gegenüber dem gebräuchlichen Liebig'schen Kühler mit weitem Mantel seine Vorzüge hat, und um eine Pipette mit konisch abgeschliffener Capillarspitze. Genaue Abbildungen sind dem Originalartikel beigegeben.

ö. [R. 1195.]

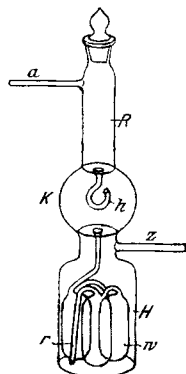
**Rohrkolben nach N. L. Müller.** (Chem.-Ztg. 33, 173. 16./2. 1909.)

Es handelt sich um einen von der Firma Paul Haack, Wien IX, hergestellten Rohrkolben, mit dem sich eine ununterbrochene Vakuumdestillation erzielen lassen soll. Das Wesentliche des Kolbens ist ein in der Ausbauchung eingeschmolzenes, zur Mitte des Bodens führendes Rohr. ö. [R. 909.]

**M. S. Losanitsch. Eine neue Anordnung des Kaliapparates.** (Berl. Berichte 42, 237. [23./1. 1909].)

Die Konstruktion des Apparates ist aus der Figur ersichtlich. Z ist das Zuleitungsrohr, w drei kleine hintereinander geschaltete Waschfläschchen.

Kasehit. [R. 805.]



## I. 4. Agrikultur-Chemie.

**O. Loew.** Ist es berechtigt, bei Bodenanalysen die Magnesiabestimmung außer Acht zu lassen? (Chem. Ztg. 33, 118—119. 2./2. 1909.)

Es ist üblich, bei Bodenanalysen die Magnesiabestimmungen zu vernachlässigen. Verf. hält das nicht für richtig. Man dürfe nicht annehmen, daß jeder Boden jenen physiologisch so wichtigen Bestandteil ohne weiteres enthalte oder doch durch Stallmist zugeführt bekomme. Die Hauptsache sei, Kalk und Magnesia im Ackerboden in ein richtiges Verhältnis zu setzen und so bald einem allzu kalkreichen Boden Magnesia, bald einem allzu magnesiahaltigen Boden Kalk zuzuführen. ö. [R. 745.]

**B. L. Harwell und F. R. Pember.** Amerikanische Versuche mit gemahlenem Feldspatgestein als Kalidünger. (Ern. Pflanz. 5, 27—31. 15./2. 1909.)

Nach Vorgang anderer haben auch die Verff. Versuche angestellt, fein gemahlenes Feldspatgestein zu Düngezwecken zu verwenden. Die Versuche erstreckten sich auf Weizen, japanische Hirse und Bohnen. Zum Vergleich wurde Düngung mit schwefelsaurem Kalium herangezogen. Die Versuchsergebnisse, in Tabellen übersichtlich geordnet, zeigen eine so geringe Wirkung der Feldspatdüngung, daß sie fast nutzlos genannt werden muß. ö. [R. 916.]

**P. Krische.** Die Bedeutung der Kalidüngung für den Weinberg. (Ern. Pflanz. 5, 39—41. 1./3. 1909.)

Es wird eine ganze Reihe von Mitteilungen angeführt, die von günstigen Ergebnissen bei Anwendung von Kaliumsalzen zusammen mit Stallmist zur Düngung der Weinberge berichten. Immerhin findet Verf. die Frage der Kalidüngung der Weinberge noch nicht hinlänglich geklärt, um ein endgültiges Urteil zu fällen. Weitere Versuche sind anzuraten. ö. [R. 1199.]

**J. Aeby.** Eine Beobachtung an Calciumcyanamid. (Chem.-Ztg. 33, 145. 9./2. 1909. Antwerpen.)

Verf. berichtet über unangenehme Erfahrungen mit einem aus Norwegen gelieferten Calciumcyanamid. Es machte sich durch einen penetranten Geruch bemerkbar und ergab bei Untersuchung, daß es bei Gegenwart von Wasser 1,1% an Gewicht verlor und Acetylen entwickelte. Offenbar handelt es sich um eine schlecht fabrizierte Ware. ö. [R. 746.]

**H. von Feilitzen.** Eine Beobachtung an Calciumcyanamid. (Chem.-Ztg. 33, 264. 9./3. 1909.)

Verf. nimmt Bezug auf eine kürzlich gemachte Mitteilung von J. A e b y über in Norwegen hergestelltes Calciumcyanamid und berichtet über eine ähnliche Erfahrung der Versuchsstation des schwedischen Moorkulturvereins. Auch hier stellte sich heraus, daß die aus einer norwegischen Fabrik bezogene Ware Calciumcarbid enthielt. Verf. beschreibt noch, wie der Gehalt daran quantitativ bestimmt wurde. Im Vergleich mit dem norwegischen Produkt zeigten Proben deutscher und schwedischer Herkunft nur ganz geringe Mengen der schädlichen Verunreinigung. ö. [R. 1187.]

**P. Krische.** Die Kunstdüngerfrage in China. (Ern. Pflanz. 5, 17. 1./2. 1909.)

Weitverbreitet ist die Meinung, daß der chinesische Landbau infolge seiner sorgsamsten Verwendung von Fäkalien u. dgl. mineralischer Düngemittel nicht bedürfe. Es hat sich aber herausgestellt, daß

hier ein Irrtum vorliegt. Versuche mit verschiedenen künstlichen Düngemitteln haben das bewiesen.

ö. [R. 743.]

**Mittel zum Töten von Pilzen auf Kulturpflanzen aller Art.** (Nr. 207 726. Vom 14./8. 1908 ab. Pierre Ducancel und Société H. Gouthiere & Cie in Paris [Frankr.] )

**Patentanspruch:** Mittel zum Töten von Pilzen auf Kulturpflanzen aller Art, gekennzeichnet durch eine Lösung äquivalenter Mengen von Calciumcyanamid und Kupfersalzen. —

Die Herstellung des Mittels geschieht in der Weise, daß man einer Lösung von Calciumcyanamid (CN.NCa) eine äquivalente Menge eines Kupfersalzes, wie Sulfat, Nitrat, Acetat, Chlorid usw. zuzügt. Es bildet sich dann neben dem entsprechenden Calciumsalz ein flockiger, braunschwarzer und sehr leichter Niederschlag von Kupfercyanamid. Es ist vorteilhaft, überschüssiges Kupfersalz anzuwenden, damit die erhaltene Kupferbrühe zwei wirksame Bestandteile hat, ein unlösliches Kupfersalz in Form von Kupfercyanamid und ein lösliches Salz in Form von Nitrat, Sulfat, Acetat usw. W. [R. 1139.]

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

**v. Vintginghoff-Scheel.** Benzoessäure als Konservierungsmittel. (Chem.-Ztg. 33, 181. 18./2. 1909.)

Über die mitgeteilten Ergebnisse der von Roosevelt eingesetzten Untersuchungskommission, vgl. S. 613 dieses Jahrganges. Verf. befürwortet die Zulassung der Konservierung von Eigelb, Butter und Margarine. ö. [R. 910.]

**F. Muttelet.** Färbung der Lebensmittel. Die Farbstoffe, deren Verwendung erlaubt ist. (Ann. Falsific. 2, 26—38. Januar 1909.)

Die zur Färbung von Lebensmitteln erlaubten und verbotenen Farbstoffe wurden in fünf Gruppen, rote, gelbe, blaue, grüne und violette eingeteilt, ihre Zusammensetzung beschrieben und in einer Tabelle zusammengestellt. C. Mai. [R. 726.]

**Verfahren zur Herstellung eines käseartigen Nahrungsmittels.** (Nr. 208 032. Kl. 53e. Vom 1./11 1906 ab. Julius Werner in Neumünster i. H.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines käseartigen Nahrungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß trockenes Casein durch Alkalien oder Säuren löslich gemacht und mit Wasser, Milch, Rahm oder ähnlichen Flüssigkeiten verrührt und erhitzt wird, bis ein homogener Teig entstanden ist, der dann in üblicher Weise auf Käse weiter verarbeitet wird. —

Als Alkali wird doppeltkohlensaures Natrium oder Hirschhornsalz, als Säure Essigsäure zweckmäßig benutzt. Die Erhitzung der Masse erfolgt so lange, bis das Ganze die gewünschte Festigkeit erlangt hat. Aus 1 T. Casein kann die drei- bis vierfache Menge des käseartigen Produktes hergestellt werden. W. [R. 1217.]

**L. Hoton.** Über die Bedeutung der Brechungsindices zur Unterscheidung reiner und gefälschter Butter. (Ann. Falsific. 2, 8—26. Januar 1909. [Dezember 1908.] Malines.)

Das Lichtbrechungsvermögen allein ist nicht geeignet, zweifelhafte, verfälschte und reine Butter zu unterscheiden, wohl aber ist dies möglich, wenn außer der Brechung auch die *Reichert-Meißsche* Zahl bestimmt wird. Auf Grund umfangreichen, namentlich der holländischen Staatsbutterkontrolle entstammenden Zahlenmaterials wurden graphische Darstellungen zur Erkennung von Butterfälschungen ausgearbeitet. Das *Zeißsche* Butterrefraktometer ist mindestens einmal im Monat auf seine richtige Einstellung zu prüfen.

*C. Mai.* [R. 725.]

**L. Vuallart. Die Frage des Wassers in der Butter.** (Ann. Falsific. 2, 41—44. Januar 1909. Arras.)

In Nordfrankreich liegt der mittlere Wassergehalt der Bauern-, Molkerei- und Handelsbutter fast immer unter 15%. — Als Grenzwert für den Wassergehalt ist 18% anzunehmen und jede Butter mit einem höheren Wassergehalt als verfälscht zu bezeichnen.

*C. Mai.* [R. 728.]

**G. Halphen. Untersuchung der Kakaobutter.** (Ann. Falsific. 2, 39—41. Januar 1909.)

Versetzt man eine Lösung von reinem Kakaofett in Tetrachlorkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff und verdünnt die klare Lösung mit der 4—5fachen Menge Petroläther, so bleibt sie nach zweistündigem Abkühlen auf 15° völlig klar, während sog. grüne Butter dabei einen Niederschlag gibt. Als letztere kommen zurzeit verschiedene Fette im Handel vor, wie z. B. das Illipefett. Um solche Fette in Schokolade nachzuweisen, zieht man letztere in gewöhnlicher Weise aus, verjagt das Lösungsmittel und setzt pro Gramm 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu. Die Lösung wird am Rückflußkühler mit etwas *Girards* Schwarz gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. 1 ccm der farblosen und völlig klaren Flüssigkeit wird tropfenweise unter jedesmaligem Schütteln mit einer Mischung gleicher Raumteile Brom und Tetrachlorkohlenstoff bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, 1—2 Minuten geschüttelt, 3 ccm Petroleumäther (0,700) zugefügt und das Ganze wohl verschlossen über Nacht stehen gelassen. Ein Zusatz von 5% grüner Butter gibt sich alsdann schon durch einen schwachen Niederschlag zu erkennen.

*C. Mai.* [R. 727.]

**R. Mariani. Über den Mannabaum und seine Kultur.**

(Ern. Pflanz. 5, 25—27. 15./2. 1909. Rom.)

Als Lieferant des „Manna“ kommt hauptsächlich *Fraxinus ornus* in Betracht. Seine Kultur ist in einigen Gegenden Siziliens sehr beliebt und liefert namhafte Ernten. Verf. beschreibt die Kultur des Baumes und die Gewinnung des Saftes.

*ö.* [R. 915.]

## II II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**E. M. Chace. Die Herstellung von Citronenöl und Kalkcitrat in Sizilien.** (Journ. Ind. & Engin. Chemistry 1, 18—27. Chem. Bureau, Westington, D. C. 18./7. 1908.)

Der vor dem Erdbeben geschriebene, reich illustrierte Aufsatz behandelt die geographische Verteilung der Industrie und die gewöhnlichen Herstellungsmethoden für Citronenöl und citronensauren Kalk. Der Inhalt ist schon anderweitig mitgeteilt worden.

*D.* [R. 994.]

**Ernest J. Parry. Citronenöl.** (Chemist & Druggist 74, 121. 23./1. 1909.)

Infolge der durch das sizilische Erdbeben verursachten Knappheit in Citronenöl wurden viele verfälschte Öle im Handel beobachtet, die hauptsächlich in London und Hamburg ihren Ursprung haben dürften. Da auch Citronenölterpene, das gefährlichste Fälschungsmittel, knapp sind, sind die Zusätze meist grober Art. In den letzten drei Wochen wurden fünf mit Petroleum (30—50%), vier mit Ricinusöl, sechs mit Terpentinöl, sowie mehrere mit Citronenölterpenen verfälschte Öle beanstandet. Genaue Tabellen geben die Konstanten der mit den einzelnen Mitteln verfälschten Öle an; die Abweichungen betreffen je nach der Natur der Verfälschung besonders Drehung, Dichte, Abdampfdruckstand und dessen Verseifbarkeit, ferner den Citralgehalt. Dem Artikel Citronenöl wird für die nächste Zeit erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden müssen.

*Rochussen.* [R. 643.]

**H. John Henderson. Oleum Anthemidis (Römisch Kamillenöl).** (Pharmaceutical J. 81, 683. 1908.)

Verf. bespricht einleitend die etwas verworrene Terminologie der Kamille und behauptet, daß die sog. römische Kamille in Wahrheit eine englische sei, da sie dort in großen Mengen wild wachse und unter dem Namen „schottische Kamille“ bekannt sei. (Hierzu bemerkt Ref., daß *Anthemis nobilis* sich in wildem Zustand in Frankreich und Südeuropa [Italien, Spanien] findet.) Gegenüber den schwankenden Angaben der bisherigen Literatur über die Ölausbeute wird mitgeteilt, daß *Ransom & Son* in Hitchin aus getrockneten gefüllten Blütenköpfen 0,26—0,35% Öl erhielten. Die Öle waren sämtlich inaktiv; S. Z. 4 bis 7,8, E. Z. 297 bis 313, D 0,9063 bis 0,9085. Ein in Surrey destilliertes Öl hatte die Drehung +0,5°; ein anderes fremdes, aus der frischen ganzen Pflanze gewonnenes Öl hatte wieder dieselben Eigenschaften wie das selbstgewonnene Öl. Über die Löslichkeit wird nur angegeben, daß eins der eigenen Destillate mit 6 Vol. 70%igen Alkohols bei 19° eine klare Lösung gab, die sich bei 16° zu trüben anfang und bei 15° trüb war.

*Rochussen.* [R. 645.]

**E. F. Harrison. Südafrikanisches Eukalyptusöl.** (Pharmaceutical J. 82, 4. 1909.)

Ein aus Transvaal der Redaktion genannten Blattes eingeschicktes Muster Eukalyptusöl (Spezies der Stammpflanze nicht angegeben) hatte  $D_{15,5}^{20} 0,9227$ ,  $\alpha_D^{20} +6^\circ 34'$ ,  $(\alpha)_D +3^\circ 33'$ , und enthielt gemäß der Probe des engl. Arzneibuchs kein Phellandren. Bei der Cineolbestimmung mit  $H_3PO_4$  mußte das Öl verdünnt werden, da vor dem Zusetzen aller Säure schon Erstarrung eintrat; Cineolgehalt 83,7%. Das Öl ist demnach von vorzüglicher Qualität und medizinisch verwendbar.

*Rochussen.* [R. 646.]

**Arthur E. Paul. Terpentin und seine Verfälschungsmittel.** (Journ. Ind. & Engin. Chemistry 1, 27—31. Chicago. 18./9. 1908.)

Die Zahl der im Markt angebotenen Terpentin-surrogate ist Legion. Sie bestehen fast ohne Ausnahme entweder aus reinen Petroleumprodukten oder aus Mischungen von diesen mit Terpentin, Holzterpentin, Asphaltspirit oder ähnlichen Erzeugnissen. Zu den bekanntesten gehören: „Turpalin“, „Terrabentine“, „Sunoco Spirits“, „Chicago Turpentine“, „Norway Turpentine“, „Nuturps“, „Turp-

teen Spirits“, „Varnish Turpentine“ und „Ercs Spirits“, deren Preise sich zwischen 15–40 Cents für 1 Gall. (= 3,785 kg) halten. Die beiden Artikel „Chicago Turpentine“ und „Norway Turpentine“ stellen kein Terpentin in irgendeinem Sinne des Wortes dar. Verf. bespricht die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Petroleumzeugnissen in Terpentin: Fraktionierung mit oder ohne nachfolgender physikalischer Untersuchung; Polymerisierung mit Schwefelsäure und Messung des rückständigen Öls; wiederholte Polymerisierung mit Schwefelsäure und Bestimmung des Brechungs-exponenten des rückständigen Öls; Polymerisierung mit Salpetersäure und Messung des rückständigen Öls, die alle ihre Mängel haben, und beschreibt sodann eine von ihm ausgearbeitete Bestimmungsmethode, die, wie die mitgeteilten, in dem Laboratorium von Mariner & Hoskins in Chicago gewonnenen Analysenresultate bestätigen, zur vollkommenen Zufriedenheit arbeiten, verhältnismäßig einfach, sicher und schnell sein und alle möglichen Fraktionierungsprodukte einschließen soll.

D. [R. 995.]

#### Aus dem Herbstbericht der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse.

**Linaloesamenöl.** Ein unter diesem Namen von der als Importeur von Linaloeöl bekannten Firma Ernst Herrmann & Co. bezogenes mexikanisches Öl, dessen Gewinnung aus Samen in der Absicht erfolgt war, dem Raubbau in Mexiko möglicherweise abzuwenden und die Bäume zu schonen, unterschied sich geruchlich in keiner Weise von dem gewöhnlichen, aus Holz destillierten Öl; zweifellos könnte das Samenöl an Stelle des Linaloe-holzöls verwendet werden. In seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich das Samenöl nur durch seine schwache Rechtsdrehung und ähnelt in dieser Hinsicht einem 1905 von Schimmel & Co. untersuchten Öl. Die Konstanten des Öls waren:  $D_{20}^{25}$  0,8858,  $n_D^{20}$  (100 mm)  $+1^\circ 30'$ ,  $n_D^{18}$  1,4655, löslich in 1,5 Vol. und mehr 70%igen Alkohols, in 2,25 u. m. Vol. 65%igen Alkohols, in 4 u. m. Vol. 60%igen Alkohols; S. Z. 3,4, E. Z. 30,9, entspr. 10,8% Linalylacetat. Die Untersuchung von 2 kg verseiftem Öl führte zur Isolierung von Methylheptenon, d-Linalool ( $n_D^{20} +5^\circ 30'$ , wahrscheinlich ein Gemenge von mehr d- und weniger l-Linalool), ferner von Geraniol, Nerol und sehr wahrscheinlich auch l-a-Terpineol.

**Pfefferminzöl von Grasse.** Dieses qualitativ hochstehende Öl unterscheidet sich in seinen Konstanten nicht unwesentlich von Ölen anderer Herkunft, insbesondere durch die höhere Dichte. (Vergleichshalber werden die von den Arzneibüchern einiger Staaten verlangten Konstanten für Pfefferminzöl angegeben.) Eine fernere Eigentümlichkeit des Öls ist die Tatsache, daß selbst nach Abkühlung auf  $-17^\circ$  eine Impfung mit Menthol keine Krystallabscheidung bewirkt. Eine genaue Untersuchung hinsichtlich der Natur der alkoholischen Bestandteile des genannten Öls ist im Gange.

**Patschuliöl, javanisches.** Es werden die Konstanten einer Reihe unter der Aufsicht von Dr. de Jong, Buitenzorg, aus Javablättern destillierter Ölmuster wiedergegeben, sowie die eines aus Penangblättern in Buitenzorg und eines

in Grasse destillierten Öls. Bemerkenswert ist, daß die Öle aus javanischen Blättern eine vollständig abweichende Drehung,  $+3^\circ 24'$  bis  $-15^\circ 18'$ , hatten als die Penangöle ( $-51^\circ 52'$  bis  $-65^\circ 4'$ ). Auch war der Geruch der javanischen Öle bei weitem nicht so gut wie bei Handelsölen oder dem selbstdestillierten Öl.

**Rosenöl aus bulgarischen weißen Rosen.** Ein 1908 von Bagaroff & Sohn aus weißen Rosen destilliertes Öl hatte die Konstanten  $D_{20}^{16}$  0,8723,  $n_D$  (100 mm)  $-2^\circ 54'$ , löslich in 1 Vol. 90%-Alkohols, mit bald folgender Abscheidung von Paraffin. Bei  $14^\circ$  war das Öl fest, bei  $20^\circ$  vollständig flüssig und durchsichtig. V. Z. 11,14, entspr. 3,9% Acetecitronellol, V. Z. nach Acetylierung 222,44, entspr. 74,44% Citronellol. Der Geruch des Öls war, wie schon früher bemerkt, weit weniger fein als der des Öls der roten Rose, und es wird übereinstimmend mit der Handelskammer zu Philippopel verlangt, daß Rosenöl ausschließlich aus roten Rosen destilliert wird, nicht, wie bisher, aus einem Gemenge beider Sorten.

**Ylang-Ylangöl von Réunion.** Die Ausfuhr dieses Öls von Réunion gewinnt stetig an Bedeutung und betrug (bis?) Ende Juni 1908 862 kg, gegen 486 kg im gleichen Abschnitt 1907. Die Konstanten eines für rein gehaltenen Öls waren:  $D_{20}^{16}$  0,9492,  $n_D$  (100 mm)  $-30^\circ 8'$ , löslich in 0,5–1 Vol. 90%ig. Alkohols, mit bald eintretender leichter Trübung; Ester (Linalylacetat) 33,6%, Gesamtalkohol (Linalool) 40,3%. Es sind dies Zahlen, die als typisch für ein gutes Manilaöl gelten dürften; nur die Dichte weicht von der i. J. 1891 von Schimmel & Co. angegebenen Zahl (0,974) ab.

Rochussen. [R. 789.]

#### Verfahren zur Darstellung von Camphen und von Isoborneolestern aus Pinenchlorhydrat. (Nr. 207 888. Kl. 12o. Vom 23./7. 1908 ab. Dr. Gustav Wendt in Steglitz.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Camphen und Isoborneolestern aus Pinenchlorhydrat mit glasiger Phosphorsäure, zweckmäßig in Gegenwart einer organischen Säure, erhitzt. —

Während wässrige Phosphorsäure zwar aus dem Pinenchlorhydrat Salzsäure austreibt, aber dabei lästige Nebenreaktionen verursacht, wird bei vorliegendem Verfahren die Camphenausbeute oder die Esterifizierung nicht beeinträchtigt.

Kn. [R. 1126.]

#### Fr. W. Semmler. Über die Konstitution des Camphens; seine Oxidation mit Ozon. (Berl. Berichte 42, 246. 23./1. 1909.)

Rohcamphen wurde in Chloroform- oder Benzol-Wasseremulsion mit Ozon oxydiert, wobei ein zähflüssiges Ozonid  $C_{10}H_{16}O_3$  erhalten wurde. Dieses wurde durch Destillation im Vakuum, besser durch Destillation mit Wasserdampf zerlegt und gab bei erstgenanntem Verfahren neben unverändertem Camphen hauptsächlich Camphenilol, ein Lacton  $C_9H_{14}O_2$ , ferner Säuren; bei der Dampfdestillation resultierten Camphen, Tricyclen und Camphenilol als flüchtige Produkte, während eine Säure  $C_9H_{16}O_3$  zurückblieb. Bei der Destillation, sowie bei der Einwirkung von Säuren ging die Säure teils in das genannte Lacton, teils in eine Säure  $C_9H_{14}O_2$  über. Die Hauptprodukte der Einwirkung von Ozon auf



**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Natriumaryliden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion zwischen dem Natriummetall und Anilin oder dessen Homologen durch aktivierend wirkende Natriummetalllegierungen einleitet. —

Bei der Herstellung von Anilinnatrium und dessen Homologen mittels metallischem Natrium aus wasserhaltigem rohen Anilin oder dessen Homologen wird die Reaktion durch primäre Bildung von Ätznatron eingeleitet. Bei dem vorliegenden Verfahren wird auch unter Benutzung wasserfreier Basen eine technisch befriedigende Ausbeute erhalten. *Kn.* [R. 1214.]

**Verfahren zur Vervollkommnung der Oxydation von aromatischen Verbindungen, welche die Propenylgruppe enthalten, sowie der Borneole.** (Nr. 207 702. Kl. 12o. Vom 28./8 1905 ab. Franz Fritzsche & Co. in Hamburg und Verona Chemical Co. in Newark [New-Jersey].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Vervollkommnung der Oxydation von aromatischen Verbindungen, welche die Propenylgruppe enthalten, sowie der Borneole, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Gegenwart von Sulfanilsäure oder ähnlichen aromatischen Aminosulfosäuren oder der entsprechenden Salze ausführt. —

Bei der Oxydation organischer Substanzen zwecks Gewinnung von Aldehyden und Ketonen treten Nebenwirkungen auf, welche die Ausbeute beeinträchtigen, insbesondere auch, weil die Endprodukte leicht weiter oxydiert werden. Durch den nach vorliegendem Verfahren angewendeten Zusatz werden solche Nebenreaktionen vermieden, und es tritt auch keine Bildung von Kondensationsprodukten der Aldehyde mit den Aminosulfosäuren ein. *Kn.* [R. 1128.]

**Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Naphthalin und Formaldehyd.** (Nr. 207 743. Kl. 12o. Vom 24./4. 1907 ab. [B.]

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Naphthalin und Formaldehyd, darin bestehend, daß man auf 1 Mol. Naphthalin bei Gegenwart von Säure mehr als ein halbes zweckmäßig nicht viel weniger als ein Molekül oder mehr Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltender Substanzen einwirken läßt. —

Während mit geringeren Mengen Formaldehyd niedrig schmelzende Produkte erhalten werden, die für technische Zwecke nicht brauchbar sind, bilden sich bei vorliegendem Verfahren Körper, die erst bei höheren Temperaturen schmelzen, den natürlichen Harzen sehr ähnlich sind und zur Darstellung von Lacken, Imprägnierungsmitteln u. dgl. benutzt werden können. *Kn.* [R. 1127.]

**Verfahren zur Darstellung eines farblosen, nicht diazotierbaren Reduktionsproduktes des Farbstoffs Benzaldehyd-m-azo-2-naphthylamin-5,7-disulfosäure.** (Nr. 207 935. Kl. 12p. Vom 11./9. 1907 ab. [C].)

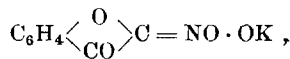
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines farblosen, nicht diazotierbaren Reduktionsproduktes des Farbstoffs Benzaldehyd-m-azo-2-naphthylamin-5,7-disulfosäure, darin bestehend, daß man diesen zuerst mit Mineralsäuren und dann mit Reduktionsmitteln, zweckmäßig in Gegenwart von Bisulfit, behandelt. —

Bei der Reaktion tritt im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten von Azofarbstoffen keine Spaltung des Moleküls ein. Es wird zunächst durch die Mineralsäure ein Farbumschlag nach Rot unter Bildung eines neuen Körpers hervorgerufen, der dann durch Reduktion eine farblose, nicht diazotierbare Säure liefert, die als Ausgangsmaterial zur Farbstoffherstellung benutzt werden soll und sich insbesondere durch Verschmelzen mit Ätznatrium in ein wertvolles Hydroxylderivat überführen läßt.

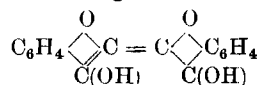
*Kn.* [R. 1213.]

**R. Stoermer.** Über das Analogon des Isatins in der Cumaronreihe, das Cumarandion. (Berl. Berichte 42, 199. [23./1. 1909].)

Säuert man das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranon,



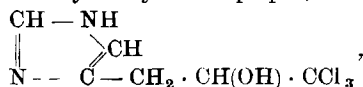
schwach an, so erhält man unter Stickoxydentwicklung eine gelbe Fällung, das Leukooxyindigo:



Oxydiert man diese Leukoverbindung in Eisessig mit Chromsäure, so entsteht das Analogon des Isatins, das Cumarandion. *Kaschitz.* [R. 809.]

**Otto Gerngroß.** Versuche zu einer Synthese des Histidins. (Berl. Berichte 42, 398—405. 6./2. [12./1.] 1909. Chem. Inst. d. Universität Berlin.)

Analog der Kondensation von Chinaldin mit Chloral beabsichtigte Verf.  $\alpha$ -Methylimidazol mit Chloral zum  $\beta$ -Imidazyl- $\alpha$ -oxy-trichlorpropan,



zu kondensieren, um dann durch Verseifung der Trichlorgruppe und Ersatz des Hydroxyls durch  $\text{NH}_2$  zum Histidin zu gelangen. Durch Mischen des  $\alpha$ -Methylimidazols mit Chloral wurde zunächst, ähnlich wie bei der Kondensation mit Chinaldin, ein krystallisiertes, nur locker gebundenes Additionsprodukt erhalten. Durch 42stündiges Erhitzen mit 2 Mol. Chloral auf ca.  $80^\circ$  konnte dagegen das Hydrochlorid des erwarteten  $\beta$ -Imidazyl- $\alpha$ -oxytrichlorpropan gewonnen werden. Die Verseifung der mit Ammoniak frei gemachten Base gelang mittels kalter wässrig-methylalkoholischer Natronlauge; es wurde dabei aber nicht die gewünschte Oxydverbindung, sondern der Methoxykörper erhalten. — Durch Behandlung der  $\beta$ -Imidazyl- $\alpha$ -chlorpropionsäure mit Natriummethylat konnte die Methoxyverbindung nicht gewonnen werden. — Verf. stellte noch durch Veresterung mittels Methylalkohols und  $\text{HCl}$ -Gas den krystallisierten Methylester des Methoxykörpers dar und ferner auf gleiche Weise den  $\beta$ -Imidazyl- $\alpha$ -chlorpropionsäuremethylester.

*K. Kautzsch.* [R. 797.]

## II. 17. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung von Leukooxyanthrachinonen.** (Nr. 207 668. Kl. 22b. Vom 26./1. 1908 ab. [M]. Zusatz zum Patente 148 792 vom 1903<sup>1)</sup>.)

<sup>1)</sup> Diese Z. 17, 473 (1904).

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 148 792 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Darstellung von Leukooxyanthrachinonen solche p-Aminooxyanthrachinone, bzw. p-Diaminoanthrachinone, welche nicht weiter oder nur heteronuclear substituiert sind, nicht wie dort mit stark wirkenden sauren Reduktionsmitteln behandelt, sondern zunächst mittels geeigneter alkalischer Reduktionsmittel in die entsprechenden Leukoverbindungen überführt und diese dann mit verdünnten Säuren erhitzt. —

Während bei dem Verfahren des Hauptpatents die Reduktion zur Leukoverbindung und die hydrolytische Spaltung der Aminogruppen durch die sauren Reduktionsmittel gleichzeitig bewirkt wird, wird hier das Verfahren in zwei Teile zerlegt, deren erster Leukoverbindungen liefert, die an sich bereits wertvoll sind, während in dem zweiten Teile durch die verdünnten Säuren die Aminogruppen hydrolytisch gespalten werden. Das Verfahren hat den Vorteil, daß alkalische Reduktionsmittel verwendet werden können, und die Bildung von Anthranolderivaten leichter vermieden werden kann.

*Kn.* [R. 1130.]

**Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der monoarylierten Gallocyanine.** (Nr. 207 669. Kl. 22c. Vom 1./8. 1907 ab. *Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co.* in Hünningen i. E.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen Leukoderivaten der monoarylierten Gallocyanine oder deren Sulfoderivate, dadurch gekennzeichnet, daß die monoarylierten Gallocyanine oder deren Sulfoderivate entweder in verd. Alkoholen, verd. Äthyltartrat, verd. Ameisensäure, in Phenol, Acetin oder einem anderen, beim Erwärmen die Abspaltung der Aminoarylgruppe nicht bewirkenden Medium mit Reduktionsmitteln wie z. B. Hydrosulfiten oder Hydrosulfit- bzw. Sulfosylatverbindungen und der entsprechenden Menge Salzsäure so lange erhitzt werden, bis sich eine Probe des Reaktionsproduktes in konz. Schwefelsäure mit braungelber bis oranger Färbung löst. —

Die Darstellung von Leukoderivaten der monoarylierten Gallocyanine und ihrer Sulfoderivate ist bisher technisch nicht gelungen, da bei Anwendung der Verfahren nach den Patenten 104 625, 105 736 und 108 550 keine genügend reinen Produkte erhalten und bei dem Verfahren nach Patent 198 177 die Aminoarylgruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Leukoderivate sind beständig und löslich und liefern mit Metallbeizen, insbesondere mit Chrombeizen, grünlichblaue Töne von hervorragender Reinheit, welche echter sind als die mit den nicht reduzierten Sulfoderivaten der entsprechenden arylierten Gallocyanine erhältlichen Färbungen. Von den diaminoarylierten Produkten des amerikanischen Patents 844 155 sind sie nicht nur chemisch, sondern auch dadurch unterschieden, daß sie an der Luft haltbarer sind und grünere, lebhaftere und licht- und chlorechtere Nuancen liefern.

*Kn.* [R. 1131.]

**Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der monoarylierten Gallocyanine.** (Nr. 207 670. Kl. 22c. Vom 11./3. 1908 ab. *Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co.* in

Hünningen i. E. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch die Patentschrift 207 669 geschützten Verfahrens darin bestehend, daß man — anstatt die monoarylierten Gallocyanine in der Wärme mit Reduktionsmitteln ohne Gegenwart eines Säureüberschusses zu behandeln — dieselben in der Kälte in saurer Lösung mit Reduktionsmitteln behandelt. —

Der Ersatz der bei dem Verfahren des Hauptpatents verwendeten neutralen Reduktionsmittel durch saure Reduktionsmittel ist durch die Beobachtung ermöglicht, daß in der Kälte lediglich eine Lösung durch die Säure eintritt, während in der Wärme schon durch einen geringen Säureüberschuß die Arylaminogruppe abgespalten wird.

*Kn.* [R. 1132.]

**S. E. Sheppard. Die optischen und sensibilisatorischen Eigenschaften der Isocyaninfarben.** (*J. chem. soc. Trans.* Nr. 1055, 15.)

Die Isocyanine sind den Cyaninen analog, sie stammen vom Chinaldin ab, ihre Konstitution ist noch nicht klar festgestellt, doch kann man die Gegenwart eines Chinaldin- und eines Chinolinringes in ihnen annehmen. Verf. hat die Lichtabsorption bestimmt, ferner die Absorptionsspektren in versch. Lösungsmitteln, die Wirkung als Sensibilisatoren für photographische Negative und die relativen Einflüsse von Substitutionsgruppen auf diese Eigenschaften. Er fand, daß die Maxima der Sensibilisierungswirkung in direktem Zusammenhang mit den Maxima in den Absorptionsspektren stehen.

*P. Kraus.* [R. 788.]

## II. 18. Bleicherei. Färberei und Zeugdruck.

**W. Kind und A. Weindel. Vergleichende Untersuchungen von Chlorbleichlaugen.** (*Monatsschr. f. Textilind.* 1908, 185—188, 212—215, 244 bis 248, 277—280, 367—368.)

Im Gebrauch als Bleichlösungen sind Chlorkalklösungen und Natriumhypochloritlösungen, letztere entweder elektrolytisch aus Kochsalz oder durch Umsetzen von Chlorkalklösung mit Soda- oder Natriumsulfatlösung gewonnen. Die Haltbarkeit der Lösungen wird im wesentlichen von dem Gehalt an Alkali oder freier Säure bedingt. Beim Lösen des Chlorkalks geht je nach der verwendeten Wassermenge mehr oder weniger Calciumhydroxyd in Lösung. Stellt man eine Bleichflüssigkeit durch Verdünnen einer starken Chlorkalklösung her, so wird der Gehalt an Base geringer sein, als wenn die ganze Wassermenge zum Auflösen des Chlorkalks gedient hätte. Natriumhypochloritlauge aus Chlorkalk und Sodalösung wird stärker alkalisch sein, wenn eine schlammhaltige Chlorkalklösung zur Verwendung kommt, weil auch ungelöstes Calciumhydroxyd in Reaktion tritt. Bei elektrolytischen Chlorlaugen können neutrale, alkalische wie säurehaltige Bleichflüssigkeiten erhalten werden. An der Anode tritt saure, an der Kathode alkalische Reaktion auf. Bei idealem Ausgleich der Flüssigkeitszonen müßte neutrale Reaktion eintreten. Konzentrationsausgleich kann durch Zirkulation und Wasserstoffentwicklung gefördert werden. Falls es an der

zur Neutralisation erforderlichen Menge Alkali fehlt, kann freie unterchlorige Säure auftreten, deren Entstehung durch den Kohlensäuregehalt der Luft oder durch  $\text{CO}_2$ -Bildung aus etwa vorhandenen Kohlelektroden noch befördert werden kann. Freie unterchlorige Säure kann auch durch Hydrolyse entstehen, die allerdings nur bei zunehmender Temperatur groß genug wird, um die Haltbarkeit der Lösung beeinflussen zu können. Entweicht infolge gehinderter Diffusion Chlor aus dem Apparat, so tritt alkalische Reaktion ein. Um der Gefahr vorzubeugen, daß bereits gebildetes  $\text{ClO}$  an der Kathode durch Wasserstoff reduziert werde, schaltet man an der Kathode einen Diffusionswiderstand ein, eine Art Diaphragma, zurzeit Calciumhydroxyd, durch Zusatz von Chlorealciumlösung. Haftet das Diaphragma nicht fest, bröckelt es ab, so wird der Flüssigkeit Alkali entzogen, die Lauge wird sauer. Durch Zusatz geringer Mengen organischer Substanz (Harzseife) wird bessere Haftung des Diaphragmas erzielt. Minimale Verunreinigungen organischer oder unorganischer Natur beeinflussen die Dichte des Diaphragmas und damit auch die Ergebnisse der Elektrolysierung. Freie unterchlorige Säure vermindert die Haltbarkeit der Lösung; diese wird auch minder haltbar infolge der Bildung von Chlorat, die durch Gegenwart kleiner Mengen freier unterchloriger Säure bedingt wird. Durch Kühlung wird diese Reaktion stark verzögert. Ist relativ viel unterchlorige Säure neben viel Chlorid und wenig Hypochlorit vorhanden, so entwickelt sich Chlorgas. Von Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit sind ferner direkte Belichtung und Gehalt an Neutralsalzen, welche letztere bei hohen Konzentrationen von merklichem Einfluß sind. Von großer Bedeutung für die Haltbarkeit ist die Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen, welche den direkten Zerfall des Hypochlorits in Chlorid und Sauerstoff beschleunigen. Zu den katalytisch wirkenden Substanzen gehören fast alle Oxyde der Schwermetalle oder deren Salze, insbesondere Nickel- und Kobaltoxyd, auch Mangan.

Eine Chlorlauge wirkt um so schneller bleichend, je weniger haltbar sie ist. Niedere Temperatur ist für die Haltbarkeit vorteilhaft. Die Art der Aufbewahrung ist von relativ geringer Bedeutung. In offenen Gefäßen ist die Chlorabnahme etwas höher. Die Gefäße dürfen aber nur lose verschlossen sein, da plötzlich explosionsartige Zersetzung sowohl bei festem Chlorkalk als auch bei konz. Lösungen Platz greifen kann. Konz. Lösungen von Elektrolytechlor gehen rascher im Gehalt zurück als verdünnte, bei Chlorkalk und Eau de Javelle ist es umgekehrt. Der Einfluß des Lichtes ist bedeutend, bei verd. Lösungen verringert Belichtung den Chlorgehalt noch stärker als bei konzentrierten. Zusatz von Ätznatron steigert die Haltbarkeit besonders im Dunkeln. Beim allmählichen Auslaugen des Chlorkalks mit Wasser enthalten die Lösungen immer relativ mehr Ätzkalk und sind darum haltbarer. Beim Eau de Javelle ist die Alkalität je nach Bereitungsart sehr schwankend. Man erhält unter Umständen Lösungen, die frei von freier Base sind. Das aus Ätzkalk und Soda entstandene Ätznatron mag sich mit Chlorealcium zu Ätzkalk und Chlornatrium umsetzen, und Ätzkalk als schwerlöslich im Niederschlag bleiben. Die oft plötzliche

Zersetzung von unterchlorigsauren Natriumlösungen ist von S u n d e r auf Bicarbonatgehalt der Soda zurückgeführt worden. Bicarbonat wirkt jedoch nur in der Wärme stark ein. Ein relativ hoher Ätznatrongehalt der verdünnten Bleichlösungen wirkt nicht so günstig wie ganz geringe Zusätze. Soda ist nicht so geeignet wie Ätznatron. Bei Elektrolytlaugen sind die ersten dem Apparat entströmenden Mengen viel zersetzlicher als die später erhältliche Flüssigkeit. Auf den Einfluß katalytischer Substanzen ist schon aufmerksam gemacht worden. Die Durchflußgeschwindigkeit ist von Bedeutung, ein zu langes Elektrolysieren ist zwecklos, da schließlich nur noch Chlorat und Sauerstoff gebildet wird. Neutralsalzgehalt wirkt beschleunigend auf den Übergang von Hypochlorit in Chlorat. Ein Zusatz von Magnesiumchlorid wirkt sehr günstig. Es bildet sich schwer lösliches Magnesiumhydroxyd, die Lauge verliert an Alkalität und bleicht energischer. Zusatz von Essigsäure nach L u n g e ist in der Praxis zu schwierig richtig zu bemessen. Organische Substanzen beeinflussen die Chlorklösungen ungünstig; man soll niemals gebrauchte Bleichlösung mit frischer mischen. Katalytische Zersetzungen sind oft von größtem Einfluß bei der Bleiche. Bildung von kleinen Löchern in Leinengeweben kann dort stattfinden, wo die Faser mit blankem Eisen und Bleichlauge in Berührung kommt. Zerstört wird die Faser durch Oxycellulosebildung.

„Bei vergleichenden Bleichversuchen mit Makogarn ergab sich, daß bei gleichstarker Chlorkonzentration die Festigkeit der Garne am meisten durch die elektrolytische Lauge angegriffen wird, und namentlich starke elektrolytische Laugen sehr gefährlich sind. Bei der Einwirkung von stark verdünnten unterchlorigsauren Salzlösungen nimmt die Festigkeit zuerst zu, erreicht bei den verschiedenen Bleichlaugen verschieden schnell ein gewisses Maximum und nimmt dann erst ab.“ Die von A b e l beobachtete ungleichmäßige Bleichwirkung von Chlorkalklösungen, die A b e l auf Ablagerung von kohlensaurem Kalk u. dgl. zurückführt, erwiesen sich als von untergeordneter Bedeutung. „Es ist in der Praxis nicht statthaft, das Bleichgut in eine verhältnismäßig sehr lange, wenn auch schwache Chlorlauge längere Zeit (etwa über Nacht) einzulegen, da in diesem Falle beträchtliche Faserschwächungen eintreten können. Für Garn lag die rationellste Ausnützung der Bleichkraft erwärmter Chlorlaugen bei 40–50°.

Die Festigkeitsabnahme war niedrig. Ein Vorzug der Elektrolytbleichlaugen konnte nicht beobachtet werden. Die Verwendung sehr verdünnter, dafür aber erwärmter Bleichlaugen bietet keine Vorteile. Die warm gebleichten Muster zeigen nur geringe bessere Haltbarkeit des Weiß.

Differenzen in der Chlorkonzentration bewirken sehr merkbare Bleichunterschiede im Gegensatz zu den Erfahrungen beim Bleichen von Zellstoff. Über eine gewisse Grenze hinaus ist allerdings die Erhöhung der Chlorkonzentration auch bei der Baumwollbleiche zwecklos. Der Zustand des Bleichgutes, die mehr oder minder große Menge der natürlichen Verunreinigungen und Farbstoffe ist der maßgebendste Faktor für die zu wählende Chlorkonzentration. Der Gesamtgehalt an wirksamem Chlor ist dem Zustande des Bleichgutes anzupassen. — Das Bleichen

wird durch direkte Belichtung beschleunigt; allerdings soll dabei mit Bildung von Oxycellulose zu rechnen sein. Salzgehalt in kleinen Prozentsätzen bewirkt Beschleunigung der Bleiche, bei etwa 10%iger Kochsalzlauge tritt aber Verzögerung infolge verminderter Diffusion ein. Die Unterschiede in der Bleichkraft elektrolytischer Laugen gegenüber Chlorkalklaugen sind geringe, wenn gleich neutrale, gleich alkalische oder gleich saure Laugen zur Verwendung kommen. Die bessere Wirkung der Elektrolytlauge kann zu höchstens 8% geschätzt werden. Die bessere Bleichwirkung von Magnesium-, Zink- usw. Hypochloritlaugen ist auf das Fehlen von leicht löslichen Hydroxyden zurückzuführen. Elektrolytlaugen sind vorteilhafter, denn sie rufen weder Staub, noch Schlammbelästigung hervor, lokale Überbleiche ist nicht wie bei schlecht aufgelöstem Chlorkalk möglich, der Griff der Ware ist weicher, weil kein Kalk sich auf der Faser abscheidet, die Bleichgeschwindigkeit ist größer. Im übrigen sind es Preisfragen, welche die vorteilhafte Anwendung der einen oder anderen Lauge bestimmen. —z. [R. 826.]

**G. Friedländer.** Anwendung eines unlöslichen Vanadatsalzes beim Anilinschwarzdruck. (Rev. mat. col. Nr. 146, 44.)

Da mit löslichen Vanadaten die Bildung des Schwarz oft schon in der Druckfarbe vor dem Aufdruck vor sich geht, schlägt Verf. vor, Bleimetavanadat zu verwenden, das erst in Lösung geht, wenn sich freie Salzsäure zu entwickeln beginnt. Auch für Diphenylschwarz und Paraminbraun werden damit die Druckfarben haltbarer. Der Zusatz ist ebenso minimal wie beim Vanadchlorür. *P. Kraus.* [R. 783.]

**Verfahren zur Herstellung lichtechter Drucke auf Baumwolle.** (Nr. 207 462. Kl. 8n. Vom 16./12. 1906 ab. [C].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung lichtechter Drucke auf Baumwolle durch Aufdruck von solchen Salzfarben (Diaminfarben usw.), deren Lichtechtheit durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen erhöht wird, zusammen mit alkalischen Kupferlösungen. —

Die in der Färberei bekannte Nachbehandlung mit Kupfervitriol läßt sich in der Druckerei nicht benutzen, weil die Behandlung der bedruckten Waren in einem Nachbehandlungsbad meist nicht zugänglich ist. Nach vorliegendem Verfahren erhält man bei der Druckerei dieselben Wirkungen wie in der Färberei durch die Nachbehandlung mit Kupfersalzen. Eine vorzeitige Kupferlackbildung, welche die Fixierung des Farbstoffes hindern würde, findet in den Druckfarben nicht statt. Diese sind vielmehr beständig und liefern Drucke von vorzüglicher Licht- und Waschechtheit. Bei dem früher vorgeschlagenen Verfahren zum Aufdrucken von Farblacken aus basischen Farbstoffen zusammen mit einer Lösung von Kupfervitriol und Glykose (Pat. 169 923) findet dagegen eine Ausfällung der Farbstoffe der Diamin- und Benzinidinfarbengruppe in der Druckmasse statt, so daß eine Fixierung durch Dämpfen nicht mehr möglich ist. *Kn.* [R. 1135.]

**Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser.** (Nr. 207 574. Kl. 8m. Vom 19./5. 1907 ab. [M].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser, darin bestehend, daß man

das durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Thioindigo entstehende Oxydationsprodukt mittels alkalischer Reduktionsmittel verknüpft, die so entstehende Leukolösung auf die Faser bringt und durch Verhängen an der Luft oxydiert. —

Die Lösung des Leukokörpers des durch Oxydation von Thioindigo erhaltenen ein Atom Sauerstoff mehr enthaltenden Körpers liefert bei der Oxydation an der Luft nicht wieder den ursprünglichen alkalilöslichen Farbstoff, sondern einen roten, in Alkali unlöslichen Farbkörper, dessen Färbungen im Ton und in den Echtheitseigenschaften mit Thioindigofärbungen übereinstimmen. *Kn.* [R. 1136.]

**G. E. Holden.** Die Erkennung und Bestimmung von Farbstoffen auf gefärbter Baumwollware. (J. Soc. Dyers Nr. 2, 47.)

Verf. bringt sehr interessante neue Tabellen über seine mit wenigen Reagenzien (hauptsächlich Chloroform und Titanchlorür) ausgeführten Bestimmungen, die besonders deshalb wichtig sind, weil sie die neueren Küpenfarbstoffe (Indanthren-, Algol-, Thioindigo-, Ciba- usw.) mit einbegreifen. Aber außerdem sind auch die direkten, basischen und Schwefelfarbstoffe, ebenso die Alizarinfarben, Entwicklungsfarben, (Eisrot), Anilinschwarz und die natürlichen Farbstoffe (Indigo, Blauholz) berücksichtigt. *P. Kraus.* [R. 784.]

**Wm. McD. Mackey.** Reinigung von Färbereiabwässern. (J. Soc. Dyers Nr. 2, S. 38.)

Verf. beschreibt, wie er mittels einer relativ einfachen Apparatur, bestehend aus einem Sammelbassin, einem schief gestellten alten Dampfkessel und einer Schlammgrube nebst einigen kleinen Vorrichtungen die Abwässer einer Färberei reinigt, indem er die färbenden Verunreinigungen mittels Kalkmilch und rohem Tonerdeeisensulfat reinigt. Er wendet dabei die sehr geschickte Idee an, daß er den Niederschlag, der erst schleimig ausfällt und allmählich konsistenter wird, als Filtermedium benutzt, indem er die behandelte Flüssigkeit von unten in den schief gestellten Kessel eintreten läßt und oben das Klare abzieht. Von Zeit zu Zeit wird der sich ansammelnde Schlamm vom Boden des Kessels teilweise abgezogen. *P. Kraus.* [R. 786.]

**Walkmaschinen.** (Appret. 1909, 36.)

In der Konstruktion keiner Maschine der Tuchfabrikation sind in letzter Zeit so viele Fortschritte gemacht worden wie in der der Walkmaschine zufolge der vielen Anforderungen, welche daran gestellt worden sind, und zwar sowohl im Hinblick auf die Quantität und Qualität der jetzt fast zahllos verschiedenen Warengattungen, als auch in betreff einer leichteren und sicheren Bedienung der Maschine. Die größte Spezialfabrik auf diesem Gebiete, Hemmer in Aachen, baut jetzt außer Kurbelwalken die Walzenwalken (Zylinderwalken) in mehr als 30 verschiedenen Konstruktionen, sowohl in den kleinsten als auch in den größten Dimensionen, und zwar solche mit 250—1050 mm Zylinderdurchmesser, wie von 50—800 mm Zylinderbreite, im Gewichte von 500—16 000 kg. Der Artikel verbreitet sich eingehender über das Verhältnis der Konstruktion der Walzenwalken zu dem gebräuchlichen Walkverfahren. Außer der Erzeugung großer Produktion und guter Qualität müssen die Walken mit hinreichenden Schutzvorrichtungen zur Verhütung von Schäden in der Ware versehen

sein, denn in keiner anderen Maschine der Tuchfabrikation können in kürzester Zeit so viele Schäden vorkommen, ohne daß man die Ursache sofort erkennt. Die meisten Walkschäden sind die sog. Scheuerstellen, welche dann entstehen, wenn durch irgend eine Ursache die Ware nicht im richtigen Verhältnis der Umdrehungen der Hauptzylinder in der Maschine befördert wird, wie es durch zu nasse Behandlung oder zu starke Längenstauchung eintreten kann oder durch feste Verschlingungen in der zu walkenden Ware. Die zur Herabminderung dieser Gefahren angebrachten Sicherheitsvorrichtungen an der Walke werden näher beschrieben. Ein Vorzug der modernen Walken besteht in der Anwendung von Druckspiralfedern, wodurch der Druck der Walkorgane stets in elastischer Weise auf die Ware stattfindet. Infolge der Elastizität dieser Federn schmiegen sich die Walkorgane den verschiedenen Höhenlagern der Ware wirksamer an, und es werden auch die schädlichen Stöße, welche bei der Gewichtsbelastung unausbleiblich sind, vermieden. *Massot. [R. 828.]*

**Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphophallusarten bzw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen.** (Nr. 207 636. Kl. 22g. Vom 20./11. 1907 ab. Mertens & Co. G. m. b. H. in Charlottenburg.)

*Patentanspruch:* Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphophallusarten bzw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese durch Hitze ev. nachvorausgegangener Behandlung mit Ätzkalilauge zur Koagulation bringt. —

Aus Amorphophallus hergestellte Quellungen benutzt man zu Imprägnierungszwecken, Herstellung dünner Häute usw. Die bisherigen Produkte waren aber dem Wasser gegenüber unbeständig, was ihre Anwendbarkeit sehr beschränkte. Die nach vorliegendem Verfahren durch Erhitzen wasserbeständig gemachten Produkte können wesentlich kürzere Zeit erhitzt werden, wenn man die Wurzelsubstanz zuvor einer Behandlung mit Ätzalkalien unterwirft. Trägt man z. B. das getrocknete Pulver von Conophallus in Ätzalkalilösung (z. B. Natronlauge) ein und rührt öfters um, so erstarrt die anfangs flüssige Masse bald. Nach längerem Stehen und darauf folgendem mäßigen Erwärmen erhält man eine dickflüssige Lösung, welche, auf eine Unterlage aufgegossen und getrocknet, wasserundurchlässige Häute bildet.

*W. [R. 1138.]*

**W. Massot. Praktische Beispiele zur Untersuchung von Appretur- und Schlichtemitteln und zur Feststellung des Apprets auf Geweben.** (Monatsschr. f. Textilind. 1908, 310—311.)

Der Autor gibt den Gang der Untersuchung bei zwei als Schlichtemittel, sowie einem als Füll- und Beschwerungsmittel empfohlenen Präparat an, worüber im Original nachgelesen werden muß. Des weiteren wird beschrieben der Analysengang bei einem als Softening bezeichneten Appreturmittel, bei einem Appreturfüllmittel, bei einem als Agarin bezeichneten Appreturmittel.

—x. [R. 825.]

**E. Herzinger. Appretur der gerauhten baumwollenen Konfektions- und Moleskinstoffe.** (Appret. 1909, 33.)

Der Verf. gibt eine sehr eingehende Beschreibung der verschiedenen Operationen, welche bei der Appretur der genannten Warengattungen vorzunehmen sind und sich zunächst auf den Rauhprozeß, das Scheeren oder Sengen und Entschlichten beziehen. Nach dem Färben erfolgt das Auftragen der Appreturmasse, welches bei beiden Gewebearten mit besonderer Sorgfalt zu geschehen hat. Als Hauptstärkemittel dient Dextrin ev. unter Zusatz von etwas Leim, Seifen oder Ölen, auch von Glaubersalz oder Bittersalz. Nach dem Appretieren wird an der Luft verhängt, gebürstet, oder nochmals kurz gerauht, gedämpft und gepreßt.

*Massot. [R. 827.]*

**P. Sisley. Studie über die Veränderungen von Geweben aus beschwerter Seide.** (Rev. mat. col. Nr. 146, 33.)

An der Hand von praktischen Resultaten sowohl als von im Laboratorium ausgeführten Versuchen wird ausführlich erwiesen, daß sich die Giansolische Sulfocyanatbehandlung in den allermeisten Fällen als Konservierungsmittel ausgezeichnet bewährt hat.

*P. Kraus. [R. 785.]*

## II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holz-konservierung.

**Alfred Seymour-Jones. Bemerkungen über den Einfluß „künstlicher Futterstoffe“ (Mastfutter) auf Häute und Felle.** (Collegium 1909, 29—33. 23./1. [13./1.] 1909.)

Das seit 30 Jahren in steigendem Maße übliche Verfüttern von künstlichen Futtermitteln, insbesondere von Ölkuchen, ist von schädlichem Einfluß auf die Haut der Schafe. Solche Häute zeichnen sich namentlich durch einen unerwünscht hohen Fettgehalt aus. Neuerdings findet man außerdem in der Gegend der Schulter häufig ein oder zwei etwa handgroße Flächen auf der Haut, die durch lockere Struktur an der Aasseite gekennzeichnet sind. Werden die von künstlich gemästeten Tieren herrührenden Häute gegerbt, so zeigen sie nach dem Trocknen häufig auf der Narbenseite eine große Zahl von kleinen, hervorstehenden Klumpen, die eine wachsartige, im Äther unlösliche fettige Substanz aus der Gruppe der Cholesterine enthalten.

*Schröder. [R. 848.]*

**G. Abt. Die chemischen und biologischen Forschungen über die Herstellung des Leders.** (Bil. Soc. d'Encourag. 1908, 1449—1466.)

Verf. gibt eine Übersicht über den derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Erforschung der Stoffe und Vorgänge, die bei der Ledergewinnung in Betracht kommen, an der Hand folgender Anordnung: Die Bedeutung der Haut und der Gerbmateriale, die Vorbereitung zur Gerbung, die Gerbung mittels pflanzlicher Gerbmateriale, die Chromgerbung, die Bedeutung der Fette für die Gerbung.

*Schröder. [R. 852.]*

**M. Nierenstein. Zur Konstitutionsfrage des Tannins.** IV. Mitteilung. (Berl. Berichte 41, 3015—3019.)

Bei der Oxydation von Tannin mittels Kaliumpersulfat bei Anwesenheit von konz. Schwefelsäure in essigsaurer Lösung wird Ellagsäure gebildet, wie der Verf. (Berl. Berichte 40, 916 bis

918) gezeigt hat; dies spricht zugunsten der Digallussäureformel für die eine Komponente des Tanningemenges. Im Wasserstoff-superoxyd ist jetzt ein Oxydationsmittel gefunden, bei dem eine etwaige Aufspaltung des Tannins in Gallussäure, die unter obigen Bedingungen Ellagsäure liefert, ausgeschlossen ist. Die Oxydation des Tannins mit Wasserstoffsuperoxyd verläuft zum Teil bis zur Ellagsäure, bleibt aber zum Teil auch bei der Pentaoxydiphenylmethylolidcarbonsäure stehen. Bei der Behandlung von Acetyltannin nach der Einhorn-Pfeifferschen Methode und darauf folgender Acetylierung bildet sich Tetraacetyldigallid, das bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und darauf folgender Behandlung mit Essigsäureanhydrid Tetraacetyl-ellagsäure liefert. *Schröder. [R. 846.]*

**Joseph T. Wood. Die Verbindungen der Gelatine mit Tannin.** (Collegium 1908, 494—495.5./12. 1908.)

Die von Weiske (Z. f. phys. Chem. 7, 460) festgestellte Beobachtung, daß Lösungen von Gelatine, die frei von Aschenbestandteilen ist, durch Tannin nicht gefällt werden, kann der Verf. insofern bestätigen, als die Tanninfällungen, die er mit Gelatine von sehr niedrigem Aschengehalt bekommen hat, viel geringer sind als die mit gewöhnlicher Gelatine erhaltenen. Die in gewöhnlicher Gelatine enthaltenen Calciumsalze sind insofern von besonderer Bedeutung, als die positiv geladenen Calciumionen beim Zusammentreffen mit negativ geladenen Tanninionen zur Entstehung eines kolloidalen Niederschlages Veranlassung geben, der infolge Oberflächenanziehung weiterhin Tannin absorbiert. *Schröder. [R. 843.]*

**Edmund Stiasny. Über eine Gerbstoffreaktion und ihre Anwendungen.** (Collegium 1908, 419 bis 420 und 422—427.)

Die vom Verf. festgestellte Tatsache, daß beim Kochen von Gerbstofflösungen mit Formaldehyd und Salzsäure eine vollständige Fällung der Protocatechugerbstoffe eintritt, während Pyrogallolgerbstoffe nicht oder bei Anwesenheit von Gallussäure oder Tannin nur teilweise gefällt werden, kann zwar nicht zu einer quantitativen Gerbstoffbestimmung durch Wägen der Formaldehydfällung herangezogen werden, in dessen können nach dieser Methode Pyrogallolgerbstoffe neben Protocatechugerbstoffen und dadurch auch Verfälschungen von Gerbextrakten, wie z. B. von Quebracho- und Mimosaextrakt durch Myrobalanen nachgewiesen werden. Mit Hilfe dieser Reaktion kann ferner festgestellt werden, ob aus Gemischen von Pyrogallol- und Protocatechugerbstoffen die ersteren oder letzteren schneller und reichlicher von der Haut aufgenommen werden. Auch die Unterschiede in dem Dialysiervermögen der Bestandteile von Gerbstoffgemischen konnten auf diese Weise ermittelt werden. Da Pyrogallolgerbstoffe auch nach Entmethylierung mit Jodwasserstoff die Formalinfällung nicht geben, während bei einfachen Phenolen und Phenolcarbonsäuren die Fällbarkeit durch Methylierung verringert oder aufgehoben wird, so folgt daraus, daß die Nichtfällbarkeit der Pyrogallolgerbstoffe nicht durch methylierte Hydroxyle bedingt wird. *Schröder. [R. 841.]*

**A. Gansser. Beitrag zur Gerbstoffextraktprüfung.** (Collegium 1909, 37—41. 30./1. Gareasio.)

Die Verfahren, welche bisher angewandt werden, um die Farbe, die ein Gerbextrakt der Hautblöse erteilt, zu bestimmen, sind nicht empfindlich genug zur Messung der geringen Farbunterschiede, die bei der Lederfabrikation von Bedeutung sind. Weder das Tintometer, noch die üblichen Probefärbungen von Blösen und Spaltstücken geben genügend zuverlässige Resultate. Verf. vermeidet diese Übelstände dadurch, daß er sich künstliche Haut (= animalisierten Stoff) herstellt, die sich durch große Gleichmäßigkeit und hohe Empfindlichkeit für kleine Farbenunterschiede auszeichnet, und damit Probeerbungen ausführt. Der animalisierte Stoff wird aus Baumwollstoff (Bachet) durch Behandlung mit 0,25%iger Formaldehydlösung und darauf folgender Einwirkung einer 6%igen Gelatinelösung bei 60—65° hergestellt und ist beliebig lange haltbar. Bei den Probeerbungen läßt man den zu untersuchenden Gerbstoff in einer Lösung von 6° Bé. 12 Stunden lang in rotierenden gläsernen Gerbzylindern auf den animalisierten Stoff einwirken, wäscht aus und trocknet bei Zimmertemperatur. Diese künstliche Haut soll noch zu weiteren wissenschaftlichen Versuchen dienen. Bei Verwendung einer 1%igen Formaldehydlösung und nachfolgender Behandlung mit Gelatine wird ein schwer durchnetzbarer Stoff erhalten, der vielleicht als Futterleder für Schuhe oder als Buchbinderleder Verwendung finden kann. *Schröder. [R. 849.]*

**M. Nierenstein. Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. II. (Über Luteosäure).** (Berl. Berichte 42, 353—354. 6./2. [11./1.] 1909. Liverpool.)

Die vom Verf. früher ausgesprochene Vermutung, daß ein Oxydationsvorgang, der der Umwandlung des Tannins durch Wasserstoffsuperoxyd über Luteosäure zu Ellagsäure entspricht, auch in der Pflanze zur Blume- oder Ellagsäurebildung führen kann, scheint sich insofern zu bestätigen, als Verf. die Anwesenheit von Ellagsäure und Luteosäure in Myrobalanen nachgewiesen hat. Der Umstand, daß aus Tannin mittels der Oxydase des schwarzen Tees die Bildung von Luteosäure und Ellagsäure nicht bewirkt werden kann, scheint dafür zu sprechen, daß dieser Oxydationsvorgang in der Pflanze nicht auf Oxydasen- oder Peroxydasenwirkung beruht. Die aus Myrobalanen gewonnene Luteosäure (Pentaoxybiphenylmethylolidcarbonsäure) ist mit der aus Tannin synthetisch erhaltenen Säure in jeder Hinsicht übereinstimmend. *Schröder. [R. 851.]*

**H. C. Reed. Das Chromieren und der Säuregehalt von Hautpulver.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 3, 326—335.)

Verf. berichtet über die Beeinflussung der Untersuchungsergebnisse, welche bei der Analyse von Kastanien-, Hemlock- und Quebrachoextrakt durch die Verwendung verschiedener Arten von Chromhautpulver und Anwendung verschiedener Untersuchungsverfahren erhalten werden. *Schröder. [R. 838.]*

**W. K. Alsop. Der Säuregehalt von Gerbbrühen.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 3, 337—353.)

Verf. berichtet über die Ergebnisse, welche von

fünf verschiedenen Analytikern bei der Bestimmung des Säuregehaltes von Gerbbrühen unter Anwendung von fünf verschiedenen Untersuchungsverfahren erhalten wurden. Den Mitgliedern der Vereinigung der amerikanischen Lederchemiker kann die Annahme einer bestimmten Methode noch nicht empfohlen werden. *Schröder*. [R. 839.]

**H. C. Reed. Die Bewertung der Farbe von Gerbmateriellen.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 3, 382—385.)

Verf. bespricht die Vorteile und Nachteile, die den beiden bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Farbe von Gerbmateriellen eigen sind. Er vertritt die Meinung, daß die Herstellung von Probefärbungen von Hautstücken Ergebnisse von größerer Brauchbarkeit für die Praxis liefert als die Messung der Färbung mittels des Tintometers. Auf Grund der vom Verf. angestellten Versuche scheint eine Abänderung des erst genannten Verfahrens in der Weise, daß an Stelle von Haut Baumwoll- oder namentlich Wollstoffe verwendet werden, besonders aussichtsreich, da diese Stoffe von großer Gleichmäßigkeit hergestellt werden können und dadurch besonders gut übereinstimmende Resultate erhalten werden.

*Schröder*. [R. 840.]

**George A. Kerr. Die Bestimmung der Farbwerte.** (J. Am. Leather Chem. Assoc. 4, 1—9. Januar 1909.)

Verf. berichtet der Vereinigung der amerikanischen Lederchemiker über den derzeitigen Stand der Prüfung der färbenden Eigenschaften von Gerbmateriellen. Bei der Vornahme von Probefärbungen an Streifen von Schaf- oder Kalbshäuten werden wegen der ungleichmäßigen Beschaffenheit der Häute wenig übereinstimmende Ergebnisse gewonnen. Mit gebeizten und ungebeizten Geweben, insbesondere den von H. C. Reed angewendeten Baumwollstoffen lassen sich gleichmäßigere Resultate erhalten. Die von verschiedenen Mitgliedern der Vereinigung angestellten Versuche mit dem Lovibondschen Tintometer, wobei verschieden starke Lösungen des gleichen Gerbmateriells untersucht wurden, haben gezeigt, daß die Untersuchungen im Dunkelmzimmer unter Ausschluß fremden Lichts nach einem in den Einzelheiten genau festgelegten Verfahren vorgenommen werden müssen. Die Augen mancher Person sind überdies zur Unterscheidung feinerer Farbnuancen nicht befähigt, auch wird eine zahlenmäßige Bestimmung der Farbtintensität nach diesem Verfahren nicht gewonnen. Verf. hat, um die Intensität der Färbung von Gerbbrühen zu messen, Versuche mit einem besonders eingerichteten Photometer angestellt und hofft, auf Grund der bisher gewonnenen Versuchsergebnisse die Methode so weit auszubauen, daß eine Messung der Farbnuance sowohl als auch der Farbtintensität mit diesem Apparat sich ermöglichen lassen wird. *Schröder*. [R. 847.]

**W. Fahrion. Über eine neue Methode der Lederprüfung.** (Chem.-Ztg. 32, 888—889.)

Ein Maß für den Grad der Widerstandsfähigkeit eines Leders hat der Verf. in dem Grade der Widerstandsfähigkeit gegen kochendes Wasser gefunden. Das als Heißwasserprobe bezeichnete Untersuchungsverfahren besteht darin, daß 1 g des gut zerkleinerten Leders mit 70—80 ccm Wasser zehn

Stunden lang in einem siedenden Wasserbad unter zeitweiligem Umschütteln des Kölbchens und unter Ersatz des verdunstenden Wassers erhitzt wird. Die auf 75—80° erkaltete Lösung wird auf 100 ccm aufgefüllt und durch engmaschige Leinwand filtriert. 50 ccm des Filtrates werden in einer Platinschale eingedampft, alsdann wird der bei 105—110° getrocknete Rückstand gewogen und nach dem Versaschen des Rückstandes die Asche bestimmt und diese in Abzug gebracht. Die Differenz, mit 200 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Wasserlöslichem. In einer zweiten Probe des Leders werden Feuchtigkeit und Asche ermittelt. Den Gehalt an organischen, durch das Wasser nicht gelösten Bestandteilen, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen wasser- und aschenfreien Trockensubstanz, nennt der Verf. die Wasserbeständigkeit (W. B.). Obwohl die Methode ziemlich primitiv ist, eignet sie sich zu vergleichenden Untersuchungen. Als Werte für die Wasserbeständigkeit wurden gefunden für Hautpulver 0,5, Sämschleder 80,5, lohbares Sohlleder und Oberleder 54,5 und 70, schwach chromiertes Hautpulver 30,9, Chromleder, Einbadleder 90,4, Zweibadleder 86,4 und Wolle 98,7. Bezüglich des weiteren Inhaltes der Arbeit muß auf das Original verwiesen werden.

*Schröder*. [R. 844.]

**Die Herstellung von Lackleder.** (Ledertechnische Rundschau 1909, 41—42. 11./2. 1909.)

Von einem guten Lederlack wird verlangt, daß er sich mit den Lederfasern innig verbindet, gut trocknet, in der Kälte geschmeidig und außerdem wasserdicht ist. Um dem Lack diese Eigenschaften zu geben, ist zu seiner Herstellung völlig gereinigtes Leinöl, sog. Lackleinöl, zu verwenden, das durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom Palmitin befreit ist. Das zur Lackbereitung dienende Leinöl soll lange gelagert sein, was an der völlig gelben Farbe und Durchsichtigkeit zu erkennen ist, während neues Öl ein grünes und trübes Aussehen hat und mehr Wasser erhält als altes Öl. Das Öl wird zunächst in einem eisernen Kessel so lange auf 150° erhitzt, bis die Schaumbildung unterbleibt und dann bis 250° erhitzt, wobei es eine blaugrüne Färbung annimmt; etwaige faserige zähe Ausscheidungen sind sorgfältig abzuschöpfen. Am nächsten Tage wird das Öl rasch auf 350° erhitzt und auf dieser Temperatur 6 Stunden erhalten, wonach eine genügende Verdickung meist erreicht ist, was durch schnelles Trocknen einer Probe auf einer Glasplatte und an der harten und glasigen Beschaffenheit erkannt wird. Wenn eine Probe außerdem, auf Papier gebracht, keinen Fettfleck hinterläßt, wird das Öl rasch auf 150° abgekühlt und alsdann 3% Bleiglätte oder 1,5% borsaures Manganoxydul daruntergerührt. Zur Erzielung von Glanz und Härte setzt man bei einer Temperatur von 250° 5% geschmolzenen braunen Umbrä- oder 10% Angola- oder Kaurikopal zu. Nach Zusatz von Kienruß oder Diamantschwarz wird der Grundstrich auf die Narbenseite aufgetragen und die getrocknete Oberfläche mit Bimsstein glatt poliert, alsdann wird der Schwarzstrich aufgetragen und nachdem dieser im Lackofen bei 40—50° getrocknet ist, wird an einem staubfreien Ort der letzte Lack mittels Roßhaarpinsel oder der Lackspritze aufgetragen.

*Schröder*. [R. 850.]