

gebundenes Wasser. Technisch unterscheidet man weißen oder roten B., ersterer enthält meistens viel SiO_2 und weniger Fe_2O_3 , letzterer umgekehrt. Der weiße B. soll höchstens 3% Fe_2O_3 , der rote höchstens 3% SiO_2 und beide mindestens 60% Al_2O_3 enthalten. Titansäure und organische Substanz sind ständige Begleiter des B., worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist, ferner kann der B. geringere Mengen Mangan und Kalk, zuweilen etwas Magnesia, Kali, Natron, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Ton, Gangart, Sand und Spuren Vanadin, Chrom und Molybdän enthalten, während einige Bauxite wahrscheinlich eisenoxydulhaltig sind. Für technische Zwecke genügt die Bestimmung von Feuchtigkeit, Glühverlust, Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Tonerde. Der Vortr. empfiehlt, die Feuchtigkeit bei 105° und alle übrigen Bestandteile in der äußerst fein gepulverten und darauf bei 105° getrockneten Substanz zu bestimmen. Zur Ermittlung des Glühverlustes einerseits und der SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 andererseits werden zwei Proben abgewogen. Die eine wird einem Glühprozeß unterworfen, woraus sich der Glühverlust ergibt, die andere wird mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Soda und Eindampfen, der Schmelzen mit Schwefelsäure aufgeschlossen und darauf in Lösung gebracht. Der unlösliche Rückstand wird zur Ermittlung des SiO_2 -Gehaltes mit HF abgeraucht. Der Abrauchrückstand wird mit Bisulfat aufgeschlossen und mit dem Hauptfiltrat vereinigt. In aliquoten Teilen des Filtrates wird 1. die Titansäure gefällt und als solche gewogen, oder sie wird colorimetrisch nach Weiller bestimmt, 2. das Eisenoxyd nach der besonders schnellen, einfachen und genauen titrimetrischen Methode Reinhhardt-Zimmermann ermittelt und schließlich 3. die Tonerde mit Eisen und TiO_2 zusammen mittels NH_3 gefällt; nach Abzug der bereits ermittelten Werte für Fe_2O_3 und TiO_2 ergibt sich der Gehalt an Al_2O_3 . Eine doppelte Fällung mit NH_3 braucht nicht vorgenommen zu werden, wenn der Niederschlag im Hemptischen Ofen oder auf dem Gebläse stark calciniert wird, weil dadurch H_2O und H_2SO_4 vollständig ausgetrieben werden, und die drei Oxyde in reinem Zustande zurückbleiben; auch wird bei der oben erwähnten Eisenbestimmung die Titansäure nicht mit reduziert, was durch Analyse von Lösungen mit wechselnden, aber bekannten Mengen TiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 bewiesen wurde.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des gangbaren, roten südfranzösischen B. ist folgende (getrocknet bei 105°):

Glühverlust	12—13%
SiO_2	2—3%
TiO_2	2—3%
Fe_2O_3	20—22%
Al_2O_3	60—62%

Andere Verunreinigungen usw. etwa 0,5%

Die Feuchtigkeit der Handelsware ist je nach den Witterungs-, Lagerungs- und Transportverhältnissen sehr verschieden, sie schwankt zwischen 3 und 10%.

Den Schluß des Vortrages bildeten einige statistische Daten über Weltproduktion und -verbrauch des Aluminiums. [V. 97.]

Bezirksverein Hannover.

Vorstand für 1910.

Vors.: Dr. J. Treumann - Hannover; Stellvertreter: Privatdozent Dr. G. Keppler - Hannover; Schriftführer: Georg Hanekop - Hannover; Stellvertreter: Dipl.-Ing. W. Schleemann - Hannover; Kassenwart: Rud. Heim - Hannover; Vertreter zum Vorstandsrat: Dr. O. Jordaan - Hannover; Stellvertreter zum Vorstandsrat: Dr. J. Treumann - Hannover.

[V. 6.]

Bezirksverein an der Saar.

Vors.: Dr. Hartleb - Malstatt-Burbach; Stellvertr.: Ferd. M. Meyer - Malstatt-Burbach; Stellvertr.: Dr. R. Schröder - Völklingen; Schriftführer und Kassenwart: V. Meurer - Malstatt-Burbach. [V. 9.]

Bezirksverein Rheinland-Westfalen.

Vorstand für 1910.

Vors.: Dr. E. Wirth-Langendreer; Stellvertreter: Dr. Racine - Gelsenkirchen; Schriftführer: Dr. Ebelt - Duisburg-Wanheimerort; Stellvertreter: Dr. Schmidt - Düsseldorf; Kassenwart: H. Bayrelein - Essen-Ruhr; Abgeordneter zum Vorstandsrat: Dr. Wirth - Langendreer; Vertreter: Dr. Carl Jaeger - Neuß. [V. 7.]

Referate.

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

G. Küntzel. Schornsteinverluste und künstlicher Zug. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 57, 653—658. 23./10. 1909.)

Verf. bespricht die Nachteile des natürlichen Schornsteinzuges und beschreibt das indirekte Saugzugverfahren von Schwabach, das eine weitgehende Ausnutzung der Heizgase und Regu-

lierbarkeit des Zuges gestattet. Das Verfahren besteht darin, daß mittels eines Ventilators atmosphärische Luft durch düsenförmige Öffnungen in ein Abzugrohr geblasen wird, wodurch eine bis in den Feuerraum sich fortpflanzende Depression von beliebiger Höhe erzeugt wird. Die Vorteile des Schwabachschen Saugzuges gegenüber dem natürlichen Zuge (u. a. auch geringere Anlagenkosten und große Betriebssicherheit) sind ganz bedeutend. M. Sack. [R. 3809.]

A. Vermehren. Wasser und Kesselstein. (D. Zucker-Ind. 34, 825—826. 22./10. 1909.)

Seine früheren Veröffentlichungen von Untersuchungen über die Ausscheidung des Kesselsteins, die sich namentlich auf den Unterschied in der Zusammensetzung des losen Schlammes und des festen Ansatzes im Kessel erstreckten, ergänzt Verf. durch Mitteilung von Analysen der Ausscheidungen an drei Stellen eines Kessels, nämlich des unten abgelagerten Schlammes, der Ansätze an den Seitenwänden und der Beläge auf den Flammrohren. Der Kessel wurde mit gereinigtem Wasser gespeist, das Kalk und Magnesia im Verhältnis von 0,75 : 1 enthielt. Der Schlamm dagegen enthielt ganz vorwiegend kohlensauren Kalk, woraus Verf. den Schluß zieht, daß dieser sich gleich beim Eintritt des Speisewassers niederschlage, während weiter oben im Kessel die Magnesia zu einem Teil als Carbonat oder als Hydrat, im übrigen mit der Kieselsäure sich ausscheide. Einen Beleg hierfür findet Verf. auch in den Ausscheidungen in einem nassen Kondensator, in denen er 95% kohlensauren Kalk feststellte. Versuche ohne Druck und mit dem ungereinigten Speisewasser von ca. 12,7° Gesamthärte, wobei dreimal hintereinander gekocht und ausgefällt wurde, ergaben, daß der kohlensaure Kalk mit der 1. und 2. Fällung völlig ausgeschieden wurde, während der Kalk der 3. Fällung sich als schwefelsaurer erwies. Kohlensaures Magnesium dagegen erscheint zwar in allen 3 Fällungen, die weitaus größte Menge aber erst in der 3., woraus Verf. es erklärt, daß sie sich erst in den höheren Teilen der Kesselwandung absetzt.

Fw. [R. 3674.]

A. E. Lange. Über den Einfluß chlormagnesiumhaltiger Speisewässer auf Dampfkesselwände.
(Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 646. Lieferung. Nov. 1909. Berlin.)

Nach Besprechung der Arbeiten von Ost und Heyn und Bauer über den gleichen Gegenstand berichtet Verf. über eigene Versuche. Blank geschmirgelte Schwarzblechplättchen wurden bei 100° drei Stunden lang der Einwirkung der Versuchsflüssigkeiten ausgesetzt, wobei ein Teil der Plättchen mit einigen Windungen Kupferdraht umwickelt war, um die Verhältnisse des Dampfkessels, Eisen mit Rotgußarmatur, nachzuahmen.

Aus den in Tabellen zusammengefaßten Versuchen geht hauptsächlich folgendes hervor: Destilliertes Wasser greift Eisen stärker an als gewöhnliches Berliner Leitungswasser, und zwar im Verhältnis 100 : 76,5. Eisen, welches in Berührung mit Kupfer ist, wird von Magnesiumchloridlösung stärker angegriffen als bei Abwesenheit von Kupfer. Wird der Magnesiumchloridlösung Calciumcarbonat in äquivalenter Menge und fester Form zugegeben, so verringert sich der Angriff um mehr als die Hälfte, sowohl in Gegenwart wie in Abwesenheit von Kupfer. Erst bei einer Konzentration von 25 g MgCl₂ im Liter ist der Angriff stärker als der von destilliertem Wasser, wird aber schon durch Zusatz von 1/160 äqu. CaCO₃ etwas unter den des destillierten Wassers herabgedrückt.

Für Zuckerfabriken ist die Gegenwart von Magnesiumchlorid trotzdem schädlich, weil sie außer dem Frischwasser vor allem die stark ammoniakhaltigen Brüdenwässer zum Kesselspeisen zu verwenden pflegen. Das Ammoniak setzt sich mit dem MgCl₂ nun zu Mg(OH)₂ und NH₄Cl um,

welches nach der Untersuchung von Heyn und Bauer kolossal angriffig auf Eisen wirkt.

Herrmann. [R. 4251.]

J. Roman. Apparatur zur Messung und Regulierung der Dampfströmung eines Dampfkessels.
(Chem.-Ztg. 33, 1204. 13./11. 1909.)

Die sehr umfangliche, nicht kurz wiederzugebende Beschreibung muß im Original nachgelesen werden. —ö.

B. König. Hartzerkleinerung mittels Kugelmühle und Windseparatör. (Chem.-Ztg. 33, 1201 bis 1212. 13./11. 1909.)

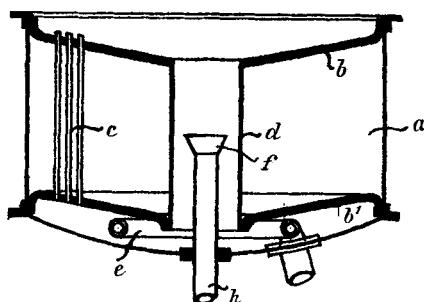
Verf. bespricht das früher übliche Verfahren, das Vorbrechen, das Zerkleinern zu Griesen und das Feinmahlen dieser Griese zu Mehl auf verschiedenen Maschinen vorzunehmen, wie Steinbrecher, Mahlgang und Rohrmühle oder auch auf den die Zentrifugalkraft benutzenden Maschinen, wie Griffimühlen, denen zweckmäßig Kugelmühlen zum Vorbrechen vorgeschaltet werden. Diese letzteren verwendete man ursprünglich auch allein zum völligen Feinmahlen, zu welchem Zwecke das Material über feinmaschige Siebe geführt wurde, von denen das Grobe wieder in die Trommel zurückgelangte. Der Effekt solcher Mühlen war aber naturgemäß sehr gering, da die feinen Siebe sich schnell zusetzten, während andererseits der Gries so viel Mehl enthielt, daß die Kugelmühle doch sehr wohl dem Feinmahlen dienen konnte, wofern es nur gelang, eine reine Absiebung zu erzielen. Diese lieferte in vollkommenster Weise der Windseparatör, den man der Kugelmühle als besonderen Bestandteil beifügte und womit man eine quantitativ und qualitativ außerordentlich leistungsfähige Verbindung schuf. Verf. beschreibt des näheren diese Apparate, deren vollkommener Arbeitsweise nur das Schlammverfahren an die Seite gestellt werden kann. Die Wirkung des Windsichters auf das Material ist proportional dem Produkt aus dem Querschnitt des Kornes und dem spez. Gew., was beim Verarbeiten von Mischungen zu beachten ist. Bei geringem Unterschied findet aber keinerlei Entmischung statt, weder im Separatör, noch in der Kugelmühle. Vielmehr treten die Materialien in dem gleichen Verhältnis, in dem sie aufgegeben werden, auch aus der Kugelmühle wieder aus, während allerdings der Inhalt der Mühle ein anderes Verhältnis zeigt, indem hier das härtere Material überwiegt. Verf. bespricht weiter den Energieverbrauch der Kugelmühle und zeigt, daß derselbe nur unwesentlich geringer wird bei Vorzerkleinerung des Materials.

Eine solche kann daher ganz erspart werden. Die Zuführung geschieht zweckmäßig automatisch und muß so geregelt werden, daß der Inhalt der Mühle immer der gleiche bleibt, was sich leicht dem Gehör kund gibt. Um die Ausbildung dieser Zerkleinerungsmethode haben sich besonders Moode und Pfeiffer Verdienste erworben. *Fw. [R. 4249.]*

Stetig wirkender stehender Verdampfapparat. (Nr. 214 936. Kl. 89e. Vom 17. 11. 1908 ab. Maschinenfabrik Grevenbroich in Grevenbroich.)

Patentansprüche: 1. Stetig wirkender stehender Verdampfapparat, dadurch gekennzeichnet, daß in das Saftumlaufrohr des Heizkörpers eine zum Auffangen des konz. Saftes dienende Vorrichtung (Trichter, Rinne), welche mit der Saftabführung in Verbindung steht, eingebaut ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Saftauffangvorrichtung von



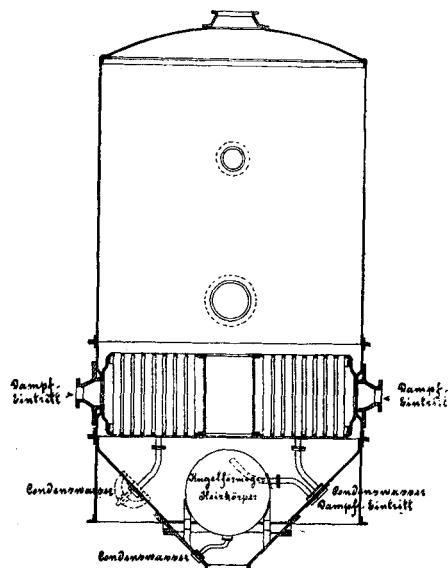
der Wandung des Umlaufrohres mehr oder weniger absteht angeordnet ist, um den wiederholten Umlauf eines Teiles des Saftes zu ermöglichen. —

Durch die Anordnung wird vermieden, daß schon konz. Saft sich mit dem frisch zugezogenen verd. Saft mischt, und hierdurch ein zu wenig konz. Saft abgeleitet wird. Gleichzeitig wird der Vorteil erzielt, daß die Lösung größtenteils nur kurze Zeit erhitzt wird, und daher Zersetzung vermieden werden.

Kn. [R. 4223.]

Vakuumverdampf- oder -kochapparat. (Nr. 216 738. Kl. 89e. Vom 24./11. 1908 ab. Firma F. Hallström in Nienburg a. d. Saale.)

Patentanspruch: Vakuumverdampf- oder -kochapparat mit konisch ausgebildetem Unterteil, dadurch gekennzeichnet, daß in den konischen Unterteil des Apparates unterhalb der üblichen Heizrohre ein kugel- oder linsenförmiger Heizkörper eingebaut ist. —

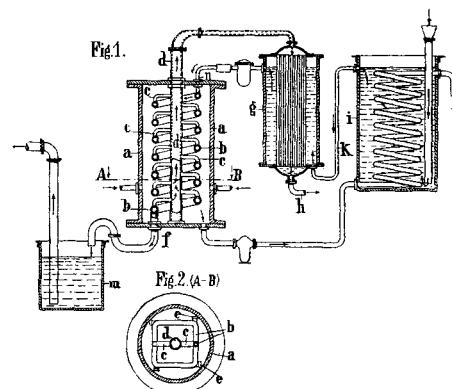


Die Heizung des konischen Teils der Vakuumkochapparate ist bisher meistens dadurch erfolgt, daß ein Doppelboden oder eine Heizschlange angewendet wurde. Ersteres ist unökonomisch. Die Heizschlange erschwert das Ablassen der Füllmasse, die sich leicht festsetzt. Dies wird bei vorliegender Anordnung vermieden. *Kn. [R. 4178.]*

Verdampfapparat, bei welchem die einzudampfende Flüssigkeit durch eine von außen geheizte Rohr-

schlange nach abwärts fließt. (Nr. 216 744. Kl. 12a. Vom 15./4. 1908 ab. Fritz Duisberg in Darmstadt.)

Patentansprüche: 1. Verdampfapparat, bei welchem die einzudampfende Flüssigkeit durch eine von außen geheizte Rohrschlange nach abwärts fließt, die durch Dampfableitungsrohre mit einem gemeinschaftlichen Dampfsammelrohr verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt der Rohrschlange vom Eintritt bis zum Austritt der Flüssigkeit stetig oder absatzweise größer wird, so daß die Heizfläche der Rohrschlange entsprechend der zunehmenden Konzentration des Eindampfgutes und dem hierdurch bedingten größeren Wärmebedarf wächst, und gleichzeitig die Durchflußgeschwindigkeit verlangsamt wird, damit das Heizmittel möglichst lange auf die einzudampfende Flüssigkeit einwirken kann.



2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrschlange prismatisch gewunden ist und an den Biegestellen verschließbare Öffnungen besitzt, um ihre Reinigung zu ermöglichen.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß auch der Querschnitt der Dampfableitungsrohre c im Verhältnis zu dem wachsenden Querschnitt der Rohrschlange zunimmt, um durch rasche Abführung der stetig wachsenden Dampfmengen eine Spannung im Apparat zu verhindern. —

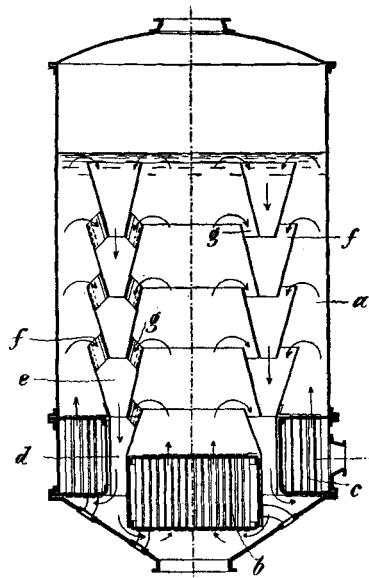
Bei den Apparaten mit gleichmäßig weiter Rohrschlange ist die Wärmezuführung im ersten Teil der Rohrschlange, wo eine geringere Wärmemenge zur Verdampfung notwendig ist, zu stark, im letzten Teil für die dort herrschende höhere Konzentration dagegen zu schwach. Dies wird durch die allmähliche Erweiterung der Rohrschlange vermieden. Die besondere Anordnung nach Anspruch 2 ist notwendig, weil namentlich in dem unteren Teile leicht Inkrustation eintritt, die eine Reinigung notwendig macht. *Kn. [R. 4305.]*

Kochapparat. (Nr. 216 745. Kl. 12a. Vom 3./6. 1908 ab. Eduard Kuntze in Sangerhausen.)

Patentanspruch: Kochapparat, gekennzeichnet durch zwei zweckmäßig am Boden des Apparates belegene Rohrheizkörper, in deren ringförmigen Zwischenraum ein in verschiedener Höhelage mit Zugängen versehenes Ringrohr oder dgl. eingesetzt ist, durch welches sich die Kochmasse getrennt von den über

den beiden Heizkörpersystemen aufsteigenden Strömen abwärts bewegt. —

Durch die Anordnung wird eine Zirkulation ermöglicht, bei welcher die Masse durch die getrennten Heizsysteme in zwei getrennt aufsteigende Ströme zerlegt wird, von welchen ganz unabhängig ein durch das zentrale Ringrohr geführter Strom



abwärts bewegt wird. Hierdurch wird eine innige Mischung herbeigeführt und das Wachstum der Kry-stalle befördert, weil diese immer wieder mit der noch in Lösung befindlichen Masse in Berührung kommen.

Kn. [R. 4217.]

T. W. Richards und J. Howard Mathews. Weitere Mitteilung über den Effekt der fraktionierten Destillation bei elektrischer Heizung. (J. Am. Chem. Soc. 31, 11, 1200—1202. 10/9. 1909.)

Die Verff. haben die früher gemachten Mitteilungen, wonach bei elektrischer Heizung Überhitzung vermieden und sicherer eine Fraktion von bestimmtem Siedepunkt erhalten wird, durch weitere vergleichende Versuche belegt bei der Destillation von verd. Äthylalkohol und unter spezieller Berücksichtigung der ersten und letzten der drei Fraktionen. Beide Destillationen geschahen unter möglichst gleichen Verhältnissen. Die Dichten zeigten in beiden Fällen sehr wenig, die Brechungsexponenten ein wenig mehr Abweichung zugunsten der elektrischen Heizung. Bei einem anderen Versuch zeigten sich die Temperaturgrenzen der einzelnen Fraktionen bei elektrischer Heizung etwas enger, jedoch nicht dem Unterschied der Dichten entsprechend. Die Überhitzung war bei elektrischer Heizung verschwindend, der Gewinn hinsichtlich des Heizeffektes der Trennung bleibt aber hinter den Erwartungen zurück.

Fw. [R. 4267.]

II. 4. Keramik, Glas, Zement, Bau-materialien.

J. W. Mellor. Benennung der Tone. (Tonind.-Ztg. 33, 1403—1405. 26./10. 1909.)

Um die hinsichtlich der Anwendung der Begriffe

Tonsubstanz, Kaolin, China-Clay und Kaolinit herrschende Verwirrung zu vermindern, beschreibt Verf. die Tone an Hand mikroskopischer Bilder und schlägt folgende Definitionen vor: Tonsubstanz ist eine allgemeine Bezeichnung für diejenigen Bestandteile des Tones, die durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure zersetzt werden und deren Zersetzungprodukte gelöst werden durch abwechselnde Behandlung mit Lösungen von Alkalien und Säuren. Clayit ist ein wasserhaltiges Aluminiumsilicat, entsprechend der Formel



das man in den meisten Tonen in Gestalt von nichtkrystallinischen oder amorphen Körnern trifft. Kaolinit ist eine Abart des Clayit, die in flachen krystallinischen Platten auftritt. China-Clay-Rock ist eine Art von verwittertem Granit, bestehend aus zersetztsem Feldspat in Form von Clayit, Glimmer und Quarz mit kleinen Mengen von anderen beigefügten Mineralien. China-Clay ist eine verhältnismäßig reine Art von Ton, die gewöhnlich 95—99,8% Clayit enthält, und aus China-Clay-Rock durch künstliches oder natürliches Schlämmen entstanden ist. Kaolin ist ein sowohl China-Clay, wie China-Clay-Rock umfassender allgemeiner Ausdruck.

M. Sack. [R. 3996.]

P. Rohland. Die Kolloidchemie und die Zement- und Tonmaterialien. (Z. f. Kolloide 4, 223 bis 226. April 1909. Stuttgart.)

Die Fragen nach den Ursachen der Erhärtung des Zementes und der Plastizität der Tone haben durch die Kolloidchemie ihre Lösung gefunden. Beim Zement kommt das Calciumoxyd durch das Brennen in den Zustand der festen Lösung oder einer Adsorptionsverbindung. Beim Anröhren mit Wasser werden Kieselsäure, Tonerde- und Eisenoxydhydrat in kolloidem Zustand abgespalten und durch das gleichzeitig teilweise hydrolytisch abgespaltene Calciumhydroxyd langsam koaguliert, wobei auch das CO_2 -Ion adsorbiert wird. Die unter Aufquellen koagulierten Stoffe wirken wie Leim und verhindern ein weiteres Vordringen des Wassers in das Innere des erhärtenden Zementes. Die hydraulischen Eigenschaften des Zementes werden durch die Abspaltung und Koagulation der Kolloidstoffe bedingt. — Die Ursache der Plastizität der Tone liegt in deren Gehalt an Kolloidstoffen. Die im Ton enthaltenen Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens und die organischen Substanzen gehen bei Berührung mit Wasser in kolloiden Zustand über und bekommen plastische Eigenschaften. Sie besitzen Wasserimbibitionskraft, Schwindungs-fähigkeit beim Trocknen, Bindungsvermögen für Magerungsmittel und adsorbieren Farbstoffe und das Kohlensäureion.

M. Sack. [R. 3808.]

K. Endell. Zur quantitativen Bestimmung der Kolloide in Tonen. (Z. f. Kolloide 5, 244—245. Nov. 1909.)

Angeregt durch den Hinweis *Cornus* (4, Heft 6), daß man mittels Fuchsianfärbung einer Bodenprobe sich in Kürze überzeugen könne, welche ungefähren Mengen von Kolloidsubstanzen überhaupt in der Probe vorhanden sind, unternahm es Verf., durch Anfärben mikroskopischer Präparate von Ton dessen Kolloidgehalt annähernd quantitativ zu ermitteln. Er fand ihn bei einem zu Ton verwitterten Basalt vom roten Moor in der Rhön zu

etwa 60%. Da laut Gesamtanalyse etwa 90% des Materials für die Färbung in Frage kommen, sind zwei Drittel Kolloidstoffe. *Sf.* [R. 3917.]

A. Sokoloff. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Tones. (Tonind.-Ztg. 33, 1256 bis 1260, 1286—1289, 1296—1298. 30./9. und 5. und 7./10. 1909. St. Petersburg.)

Nach einer Darstellung des heutigen Standes der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Tone berichtet Verf. über seine Versuche, die auf der Tatsache fußen, daß die Steigerung der Quellbarkeit ein sicheres Maß der Bildsamkeit darstellt, indem bestimmte Mengen von Magermitteln die ursprünglichen Eigenschaften des Tones bis zu einem beliebig festzusetzenden Grade herabsetzen. Somit kann durch die Quellbarkeit unter Wasser ein zu untersuchender Stoff direkt charakterisiert werden. Die aus getrocknetem und gepulvertem Tone mit Sand hergestellten Mischungen wurden in bestimmte Formen gepreßt und in einem einfachen Apparat die Zeit der Formänderung, die den Quellungsvorgang begleitet, bestimmt. Zur Feststellung des ursächlichen Zusammenhangs zwischen den Quellungerscheinungen und den anderen physikalischen Eigenschaften des Tones wurde gleichzeitig die Bestimmung der relativen Porosität der Massen vorgenommen. Die zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit, welche nach den allgemein gebräuchlichen Verfahren nur grobe Vergleichswerte liefert, konstruierten und im Original beschriebenen Apparate ermöglichen genaueres Arbeiten. Die Ergebnisse der Versuche an einigen russischen Tonen sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt; der Hauptzweck der Arbeit lag aber in der Ausarbeitung einer genauen Ausführung von Laboratoriumsuntersuchungen, durch deren Anwendung sich alle Eigentümlichkeiten der Struktur der Tonmassen in rohem und gebranntem Zustande, welche theoretisches wie praktisches Interesse beanspruchen, erforschen lassen.

M. Sack. [R. 3992.]

Verfahren zum Enthärten von Glimmer. (Nr. 216 404. Kl. 80b. Vom 20./3. 1908 ab. Siemens-Schuckert Werke G. m. b. H. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Enthärten von Glimmer durch Erhitzen des Glimmers und darauf folgendes Abschrecken, gekennzeichnet durch schichtenweise Einpacken des zu behandelnden Glimmers in metallene Kästen unter Trennung der Schichten durch Metallplatten, die einen schnellen Wärmeausgleich der Kastenfüllung bewirken. —

Das Erhitzen des Glimmers bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit nachfolgender Abschreckung zwecks Verminderung seiner Härte für gewisse Verwendungszwecke ist an sich bekannt. Das vorliegende Verfahren ermöglicht, die Erhitzung sehr schnell vorzunehmen, was für die Güte des Produkts wesentlich ist. *Kn.* [R. 4202.]

Hoffmann. Prüfung der Segerkegel. (Tonind.-Ztg. 33, 1577—1580. 30./11. 1909.)

S. Ref. diese Z. 22. 711. —ö. [R. 4261.]

Eduard Berdel. Mergelton als Verdichtungsmittel für niedrig gebrannte Massen. (Sprechsaal 42, 581—583, 595—597. 7. u. 14./10. 1909.)

In einer früheren Arbeit (Sprechsaal 41, Nr. 1 [1908]) behandelte Verf. die verdichtende Wirkung des

Lehms bei niedrigen Temperaturen auf keramische Massen und zeigte, daß selbst viel Sand enthaltende plastische Tone durch Lehm bei SK 4 vollständig zum Sintern gebracht werden können. In vorliegender Arbeit wurde die Wirkung leicht schmelzbarer Tone mit höherem Kalkgehalt untersucht. Ein Kachelton mit 32,5% CaCO_3 und mit dem Schmelzpunkt von SK 1 wurde in geschlämmtem Zustand verschiedenen Kaolinen und Tonen im Verhältnis 60 Ton : 40 Mergelton hinzugemischt, daraus hergestellte Plättchen bei verschiedenen Temperaturen gebrannt und die Schwindung und Porosität wie in der oben zitierten Arbeit bestimmt. Die Versuche lehren, daß der praktische Zweck der Arbeit, eine Masse zu finden, die bei SK 1—2 völlig versintert ist und muscheligen, schimmernden Bruch zeigt, erreicht ist. Die kalkhaltigen leichtschmelzbaren Tone, eventuell Töpfer- und Ziegeltonen sind ein gutes Mittel, um Steinzeugtöne bei niedrigen Temperaturen zum Sintern zu bringen. In einem Anhang gibt Verf. eine praktische Ausarbeitung einer Steinzeugtechnik für SK 1—2 mit Hilfe einer Ton-Mergeltonmischung mit Vorschriften für Masse, Glasur, farbige, Matt- und Laufglasuren, Engoben und Unterglasurfarben.

M. Sack. [R. 3998.]

Henri Mamay. Die Hygiene in den Glashütten.

(Le Génie civ. 55, 490—492.)

Die Glasarbeiter können verschiedenen Gesundheitsschädigungen ausgesetzt sein: 1. Gefahr des Einatmens von Staub beim Mischen der zum Glassatz benutzten Stoffe, nämlich Sand, pulverförmige Soda usw. Da das Mischen teilweise noch durch Handarbeit mittels Schaufeln erfolgt, so sind Respiratoren vorzuschreiben. Besser ist es, das Mischen in geschlossenen Apparaten maschinell vorzunehmen; es wird ein derartiger Apparat (von Aug. Gandillon in Senlis) mit Mischschnecke beschrieben. 2. Gefahr beim Blasen mit der Glasmacherpfeife. Die hauptsächlichste Gefahr ist die Ansteckung mit Syphilis, da die Pfeife nacheinander von mehreren Bläsern benutzt wird; Dr. Rollet hat in den Glashütten der Rhone wahre Syphilisepidemien festgestellt, und die Rechtssprechung sieht diese Krankheit bei den Glasbläsern nicht als Krankheit, sondern als Arbeitsunfall an. Die Ansteckung ist zu vermeiden, wenn es sich durchsetzen ließe, daß jeder Bläser ein eigenes Mundstück benutzt, welche Maßnahme jedoch bei den Arbeitern auf Widerstand stößt, ferner durch regelmäßige ärztliche Untersuchung der Arbeiter und Entfernung der syphiliskranken Arbeiter aus der Reihe der Glasbläser. Besser ist es noch, das Blasen mit dem Munde zu ersetzen durch Blasen mit komprimierter Luft; für die Ausführung dieser Arbeitsweise sind schon Vorrichtungen angegeben (z. B. durch die Gebrüder Appert in Clichy). 3. Gefahren durch Wärmestrahlung und hohe Temperatur der Öfen. Die Temperatur der Schmelz- und Raffinieröfen ist ungefähr 1500°, diejenige des mit der Pfeife entnommenen Glasbreies etwa 900°; die Arbeiter befinden sich immer in einer Atmosphäre, deren mittlere Temperatur etwa 45—50° ist. Man erzielt recht gute Kühlung durch Ventilation der Arbeitsplätze; Ventilatoren, durch elektrische Motoren getrieben, werden beschrieben und

in Skizzen dargestellt. Weiter werden Absaugevorrichtungen für die Dämpfe empfohlen, die sich durch Verbrennung der in die Formen geworfenen Holzspäne oder dgl. beim Einbringen der heißen Glasmasse entwickeln. — 4. Schädigungen der Augen finden sich sehr häufig bei den Glasarbeitern infolge Strahlung der Glasschmelze und der auf Rotglut erhitzten Öfen; besonders häufig tritt der graue Staar auf, namentlich am linken Auge (1888 hat Meyhoefer unter 506 untersuchten Glasbläsern 59, d. h. 11,6% vom Star befallene festgestellt). Es empfiehlt sich, die Augen durch blaue Gläser zu schützen; auch sind schon Augenschützer und Schirme mit besonders geeignetem Glase angegeben und hergestellt worden.

Wth. [R. 3807.]

Siegfried Hilpert und Paul Weiller. Über Bleisilicate. (Berl. Berichte **42**, 2969—2977. 30./7. 1909. Charlottenburg.)

Die Verff. haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über Bleisilicate gefunden, daß Bleioxyd im Gegensatz zum Kalk kein Orthosilikat bildet. Ferner ergab sich, daß das Zustandsdiagramm teilweise infolge der stark herabgesetzten Krystallisationsfähigkeit auf Grund der Erscheinungen beim Schmelzen aufgestellt werden mußte. Schließlich existiert aller Wahrscheinlichkeit nach außer dem Metasilicat eine noch kieseläurereichere Verbindung, deren Formel jedoch nicht festgestellt werden konnte.

Mtr. [R. 4099.]

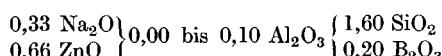
F. Rohrwasser. Gasgeheizte Farbschmelzmuffeln. (Sprechsaal **42**, 523—524. 9./9. 1909. Halle a. Saale.)

Die von den Anhaltischen Kohlenwerken, Halle a. S., ausgeführten vergleichenden Versuche an Führergrermuffeln mit direkter Feuerung einerseits und mit einer Brikettgasfeuerung mit besonderer geschützter Luftherwärmungsvorrichtung andererseits haben die Überlegenheit der letzteren sowohl hinsichtlich der Gestehungskosten als auch der Leistung ergeben. Bei der direkt geheizten Muffel beträgt der Pfannenpreis 49% mehr als bei der mit Brikettgas geheizten. Bei der letzteren wird die Staubentwicklung vermieden, da jede offene Feuerungsstelle fehlt, die Schamotteteile der Muffel werden infolge gleichmäßiger Wärmezufuhr geschont und die Bedienung ist wesentlich einfacher.

M. Sack. [R. 3813.]

W. G. Worcester. Die Funktion des Aluminiumoxyds in Krystallglasuren. (Transact. Am. Ceram. Soc. **10**, 450—483; nach Sprechsaal **42**, 553—554. 23./9. 1909. Columbus, Ohio.)

Verf. untersuchte, ob und in welcher Weise der in den deutschen Vorschriften für Krystallglasuren enthaltene (in amerikanischen und französischen fehlende) Betrag von 0,05 Äquivalent Al₂O₃ das Wachstum der Krystalle begünstigt. Die untersuchten Glasuren hatten folgende Zusammensetzung:



Der Zusatz von Al₂O₃ erfolgte in Gruppe 1 als Ton, in Gruppe 2 als Oxyd, in Gruppe 3 als Feldspat (in jedem Falle zusammen mit den übrigen Be standteilen gefrittet), in Gruppe 4 als ungebrannter Ton (den vorher für sich gefritteten übrigen Be-

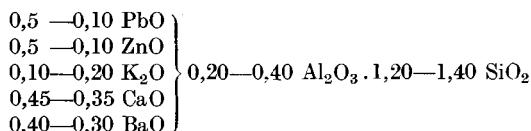
standteilen zugefügt). Die an Hand von Abbildungen erläuterten Brennresultate sind folgende: Gruppe 1: Al₂O₃ fördert im Betrag von 0,03—0,1 Äquivalente bei SK 10 das Wachstum der Krystalle und verhüttet ein Entglasen der Glasuren. Gruppe 2: Bei 0,4 Äquiv. Al₂O₃ beginnt die Krystallentwicklung; die besten Krystalle werden bei 0,8—0,9 Äquiv. erhalten. Gruppe 3: Die Krystalle sind besser entwickelt, als bei 1 und 2, am besten bei 0,05 Äquiv. Gruppe 4: Die Krystalle sind nicht besser als bei 1—3, aber der Tonerdegehalt kann weitgehend variiert werden, ohne daß die Glasuren die Fähigkeit der Krystallausscheidung verlieren; die besten Krystalle bilden sich bei 0,01—0,06 Äquivalente. Wenn auch die Tonerde das Wachstum der Krystalle nicht zu beschleunigen scheint, so ist ihre Anwendung (am besten durch Zusatz von rohem Ton) doch zu empfehlen, da sie die Wirkung der Hitze auf die Glasuren verzögert und sie so in einem größeren Temperaturintervall verwendbar macht.

M. Sack. [R. 3815.]

E. Orton. Typus einer Mattglasur für SK 2—4.

(Transact. Am. Ceram. Soc. **10**, 547—582; nach Sprechsaal **42**, 538—539. 16./9. 1909. Columbus, Ohio.)

Die billigen, bei niedriger Temperatur gebrannten Mattglasuren sind zwar schön, aber wenig dauerhaft. Bei den Versuchen, billige und hoch genug einbrennbare, also widerstandsfähige Mattglasuren zu finden, gelangte Verf. zu folgenden Ergebnissen: Gute und schöne Mattglasuren für SK 2—11 können folgendermaßen zusammengesetzt werden:



Durch die Vermehrung von PbO und K₂O sowie SiO₂, und die Verminderung von CaO und Al₂O₃ wird die Entstehung einer glasigen Glasurstruktur begünstigt. Die Tonerde verursacht die Mattheit scheinbar nicht an und für sich, vielmehr die alkalischen Erden und vielleicht auch Zinkoxyd. Bei genügend hoher Temperatur können alle Mattglasuren dieses Typus glänzende, durchsichtige und dauerhafte Überzüge geben. Das Glattwerden und die Mattheit sind die Funktion des Sauerstoffverhältnisses (zwischen Base und Säure) und der Temperatur, so daß zu einem bestimmten Al₂O₃-Gehalte für eine bestimmte Brenntemperatur ein ganz bestimmter SiO₂-Gehalt gehört, wie aus einem Diagramm ermittelt werden kann. Sehr wichtig für das Entstehen einer schönen Mattglasur ist die richtige Vorbereitung und das Auftragen des Glasurbreies.

M. Sack. [R. 3814.]

Alfred Heinrich. Schachtöfen. (Tonind.-Ztg. **33**, 1388—1392. 23./10. 1909. Charlottenburg.)

Wie sich aus einer Beschreibung verschiedener Schachtöfen ergibt, ist man mit der Dimensionierung des Querschnittes der Brennzone an gewisse Grenzen gebunden, weshalb die bisherigen Ofensysteme mit dem Ringofen in bezug auf Produktionsmenge nicht konkurrieren konnten. Die vom Verf. geschützte Konstruktion (Schachtkammeröfen mit Generatorgasfeuerung) hält am bewährten kleinen Querschnitt fest, schaltet aber

eine Anzahl Schächte aneinander, die in der Brennzone getrennt sind, über derselben jedoch sich zu einem einzigen Vorwärmeschacht vereinigen, was eine Verminderung des Brennstoffaufwandes zur Folge hat. Der Ofen ist billiger und benötigt nur den zehnten Teil des Platzes, als eine Ringofenanlage gleicher Leistung, ist einfach zu bedienen und arbeitet in bezug auf Brennstoffaufwand bei größeren Anlagen günstiger als der Ringofen. In einer veränderten Form läßt er sich zum Brennen von Schotter verwenden. M. Sack. [R. 3995.]

J. Hendrick. Der Kalk in den basischen Schlacken.

(J. Soc. Chem. Ind. 27, 775—778. [1909].)

Man nimmt in der Regel an, daß basische Schlacke eine beträchtliche Menge von „freiem Kalk“ enthält. Verf. suchte, die Menge des freien Kalkes zu bestimmen, und bediente sich hierbei von drei verschiedenen Methoden. Nämlich der Zuckermethode, nach welcher die kalkhaltige Substanz mit einer 10%igen Zuckerlösung 4 Stunden lang geschüttelt wird, worauf man einen Teil der Lösung mit einer eingestellten Salzsäure titriert. Ferner der Extraktion mit dest. Wasser, sowie der Extraktion mit Chlorammoniumlösung. Bei der Extraktion mit dest. Wasser schüttelt man 5 g Schlacke mit 500 ccm eines frisch gekochten und abgekühlten dest. Wassers und titriert dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäurelösung. Für die Chlorammoniummethode verwendet man 4 g Schlacke und schüttelt diese mit einer Lösung, welche in 200 ccm frisch ausgekochten und gekühlten Wassers 1 g Ammoniumchlorid enthält. Es zeigte sich nun nach allen drei Methoden, daß der Gehalt der basischen Schlacke an sog. freiem Kalk nur sehr gering ist, wenn auch die Werte, die nach den verschiedenen Methoden erhalten wurden, ziemlich differierten. Vom landwirtschaftlichen Standpunkte aus ist der Gehalt an basischem Calcium von Bedeutung. Die genaue Menge des Calciums, welches als Base wirken kann, ist jedoch noch nicht mit Sicherheit anzugeben. Jedenfalls ist in der Schlacke der basische Kalk in verschiedenen Verbindungsformen vorhanden; ein Teil kann leicht in Freiheit gesetzt werden und dann im Boden als Base wirken, der andere Teil zersetzt sich viel langsamer. B. [R. 4127.]

A. J. Cox. Philippinische Rohmaterialien für Zementfabrikation.

(Philipp. Journal 4, 211 bis 229. 1909.)

Verf. beschreibt Vorkommen und Beschaffenheit der Rohmaterialien für die Zementfabrikation, wie sie auf den Philippinen gefunden werden, und die Versuche, die er damit angestellt hat. Kalke und Tone sind in vorzüglicher Beschaffenheit vorhanden, dgl. Kohle, deren Aschengehalt 10% nicht übersteigt, während bessere Sorten nicht einmal halb soviel Asche haben. Sf. [R. 3908.]

H. P. Bonde. Die günstigsten Brenntemperaturen für Portlandzement.

(Tonind.-Ztg. 33, 1310 bis 1312. 9./10. 1909. Kopenhagen.)

Durch die früher vom Verf. ausgeführten Versuche (Baumaterialienkunde 9, Nr. 8 [1904]), welche nur eine Beurteilung des Brenngrades nach dem Aussehen des Klinkers erlaubten, ergab sich als beste Brenntemperatur ca. 1400°. Bei den jetzigen Versuchen wurden größere Quantitäten Zement gebrannt, so daß eine nähere Untersuchung ermöglicht wurde. Die aus dem Rohmehl hergestellten Probesteine

wurden in einem durch eine Gasgebläselampe geheizten Muffelofen unter Anwendung von Segerkugeln zur Bestimmung der Temperatur gebrannt, und nach dem Vermahlen und Abbinden Volumbeständigkeits- und Festigkeitsproben ange stellt. Wenn auch die bei 1410° gebrannten Klinker ein durchaus normales Aussehen hatten, so waren sie doch nicht volumbeständig, und es hat sich gezeigt, daß die Garbrenntemperatur bei ca. 1500° liegt.

M. Sack. [R. 3993.]

Rud. Grimm. Zur chemischen Analyse des Portlandzementes.

(Tonind.-Ztg. 33, 1277—1280. 2./10. 1909. Kalkberge.)

Die in den Normen einzelner Länder festgesetzten Grenzwerte für gewisse Bestandteile des Portlandzementes sind außerordentlich verschieden. Die nach verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen geben, wie ein Beispiel zeigt, voneinander stark abweichende Werte, was für die liefernde Fabrik unangenehme Weiterungen zur Folge haben kann. Verf. stellt die an verschiedenen Laboratorien im Gebrauch befindlichen Bestimmungsweisen zusammen. Es ist sehr nötig, daß bestimmte einheitliche chemisch- und physikalisch-analytische Verfahren zur Prüfung des Portlandzementes ausgearbeitet und festgelegt werden.

M. Sack. [R. 3991.]

M. Gary und H. Burchartz. Prüfung von Eisenportlandzement im Vergleich zu Portlandzement.

(Mitteilg. v. Kgl. Materialprüfungsamt 27, 338—372 [1909].)

Die zu den Versuchen verwendeten Zemente hatten folgende Zusammensetzung:

Zementmarke	Gehverlust	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Gehalt an Schlacke berechnet s. d. Sulfatdewihte
Portland- zemente	A	2,23	22,80	6,00	63,80	1,66	1,65
	B	2,36	22,72	10,00	61,60	1,66	1,44
	C	2,31	23,96	7,60	61,40	1,08	2,27
	D	2,70	20,40	11,80	61,20	2,23	1,51
Eisen- portland- zemente	E	1,08	22,80	12,40	55,40	3,60	2,75
	F	2,36	26,00	8,00	59,20	1,44	1,65
	G	4,33	24,00	14,80	52,00	1,66	1,75
	H	3,70	23,80	15,20	51,60	3,39	2,06

Die Festigkeitsversuche ergaben bei der Normenprüfung (1 Tl. Zement + 3 Tl. Normensand): Nach 7 Tagen war die Zugfestigkeit der Portlandzemente denen der Eisenportlandzemente bedeutend überlegen. A hatte den höchsten Wert (23,0 kg/qcm), H mit 12,7 den geringsten. Nach 28tägigem Zeitraume war die Differenz annähernd ausgeglichen, F hatte mit 28,7 kg/qcm, sogar die größte Festigkeit erlangt. Die Druckfestigkeit der Eisenportlandzemente blieb aber auch nach 28 Tagen hinter der der Portlandzemente zurück. Betreffs der weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Sf. [R. 3921.]

F. Riisager. Zement im Meerwasser.

(Tonind.-Ztg. 33, 1234. 25./9. 1909.)

Aus dem Bericht des Meerwasserausschusses (Ton-

ind.-Ztg. 33, Nr. 95) ersieht man, daß nach einjähriger Lagerung unter Wasser der deutsche Zement A mit 1,28% Schwefelsäure eine viel höhere Festigkeit gezeigt hat, als der französische Zement B mit 0,56% Schwefelsäure, was Goslich und Schott zu Behauptungen veranlaßt, daß die Annahme, ein möglicherweise geringerer Schwefelsäuregehalt wäre für Seebauten besonders wichtig, falsch ist, und daß, im Gegenteil, durch den Schwefelsäuregehalt das Verhalten im Wasser nicht ungünstig beeinflußt wird. Verf. bemerkt dazu, daß die beiden Zemente nicht vergleichbar waren, da sie von ganz verschiedener Zusammensetzung und Feinheit sind.

M. Sack. [R. 3820.]

Rud. Dyckerhoff. Zement im Meerwasser. Erwiderrung. (Tonind.-Ztg. 33, 1234—1235. 25./9. 1909.)

Die geringere Normenfestigkeit des Zementes B (vgl. vorstehendes Ref.) ist auf seinen geringeren Kalkgehalt und geringere Mahlfeinheit zurückzuführen, somit mußte Zement A, sofern der Gehalt an SO_3 nicht nachteilig wirkt, auch in Seewasser an Festigkeit überlegen bleiben. Aus dem Versuche ergibt sich jedenfalls die Tatsache, daß der SO_3 -Gehalt keine nachteilige Wirkung hat, und dies festzustellen, war der Zweck des Versuches; die Festigkeit war dabei nebensächlich.

M. Sack. [R. 3821.]

Maynard. Auflösung und Zersetzung der Zemente.

(Vortrag geh. in der Sitzung des franz.-belg. Verb. für die Materialprüfungen der Technik am 24./4. 1909, nach Tonind.-Ztg. 33, 1462 bis 1463. 6./11. 1909.)

Aus seinen Versuchsreihen, in denen er einerseits in destilliertem Wasser, andererseits in Meerwasser aufbewahrten Portlandzement nach Ablauf verschiedener Zeiten während eines Zeitraumes von $2\frac{1}{2}$ Jahren analysierte, zieht Verf. folgende Schlüsse: Bei der Lagerung in destilliertem Wasser erleiden die Zemente eine Zersetzung, die durch Auflösung des Kalkes und dessen Diffusion an der Oberfläche gekennzeichnet ist. — Die Zemente binden mit der Zeit eine beträchtliche Menge Wasser, wodurch sich das absolute Volumen der Zementbestandteile vergrößert. — Auflösung von Kieselsäure konnte während der Versuchsdauer nicht beobachtet werden, erscheint aber nicht ausgeschlossen, da $\text{Si}(\text{OH})_4$ in CO_2 -haltigen sowie in reinen, alkalischen und chlornatriumhaltigen Lösungen löslich ist. — Der Gehalt an freiem Kalk nimmt bis zu einem Jahre zu, um dann wieder abzunehmen.

Der Referent der Tonindustriezeitung bemängelt, daß Maynard nach den verschiedenen Zeiträumen die Zemente nicht auf Druckfestigkeit geprüft hat. Diese nimmt bei reinem Portlandzement in reinem Wasser mit der Zeit ganz erheblich zu, und die geringen Kalkverluste sind für die Beurteilung ohne Belang. Rechnet man nämlich die Analysen auf den geglühten Zustand um, so ergibt sich, daß die Zusammensetzung des Zementes nach 1 Monat fast genau gleich dem nach $2\frac{1}{2}$ Jahren ist.

S/. [R. 3834.]

M. Gary und C. Schneider. II. Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser. (Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 27, 239—317 [1909].)

Die Arbeit bildet den Abschluß äußerst umfangreicher Versuche und eine Fortsetzung der im Jahre 1900 veröffentlichten Mitteilungen. Die hierin enthaltenen Ergebnisse schienen zu beweisen, daß die Zumischung gewisser Puzzolane zu mageren Zementmischungen im Meerwasser vorteilhaft sei, entsprechend der Michaelis Theorie, daß der im Portlandzement befindliche freie oder beim Erhärten frei werdende Kalk mit der Schwefelsäure des Meerwassers Verbindungen eingeht, die eine nachteilige Raumvergrößerung im Mörtel herbeiführen. Michaelis schlug daher den Zusatz von Puzzolanen vor, deren verbindungs-fähige Kieselsäure den Kalk unschädlich machen solle. Diese Versuche wurden in der vorliegenden Arbeit auch auf Betonproben und große eingebaute Körper ausgedehnt. Auch hier wurde ein kalkreicher (65,77%) und tonerdearmer (6,99%) sowie ein kalkarmer (62,16%) und tonerdereicher (11,23%) Zement verwendet und in den verschiedensten Verhältnissen mit Sand oder Traß und mit Steinschlag vermischt. Auch Traß-Kalk-Steinschlag-gemische kamen zur Untersuchung. 1. kalkarmer Zement. Im fetten Mörtel wirken Traßzuschläge im Süßwasser herabmindernd auf die Zugfestigkeit, mehr noch auf die Druckfestigkeit. Ähnlich liegen die Verhältnisse im Beton. — Im Seewasser verbessert Traßzusatz zunächst die Zugfestigkeit des Mörtels, die nach 28 Tagen mit und ohne den Zusatz annähernd gleich ist, bis zu 1 Jahr mit Traß ansteigt, bis zu 5 Jahren aber wieder unter die des traßfreien Mörtels hinabsinkt. Die Druckfestigkeit wird ähnlich wie bei der Süßwassererhärtung herabgemindert. In mageren Mischungen wird die Zugfestigkeit im Laufe von 5 Jahren Süßwasserlagerung durch Traßzusatz verbessert; solcher Mörtel zeigt nur zu Anfang eine geringere Festigkeit. Das gleiche gilt für Druckfestigkeit von Mörtel und Beton und für beider Verhalten im Seewasser. Am günstigsten verhält sich die Mischung $\frac{1}{2}$ Zement + $\frac{1}{2}$ Traß + 4 Sand. — 2. Kalkreicher Zement ergibt nur im Süßwasser die gleichen Resultate in bezug auf Zug- und Druckfestigkeit des Mörtels und Betons. Dagegen zeigen sich bei dem Vergleich der Süßwasser- mit den Seewasserproben beträchtliche Unterschiede. Fetter Mörtel 1 : 2 ohne Traßzusatz erhärtet im Süß- und Seewasser annähernd gleichmäßig, mit Traßzusatz erhärtet die Mörtel im Seewasser besser, die Betonmischungen annähernd gleich wie Süßwasser. Fast das gleiche gilt für die magere Mischung 1 : 4. — 3. Traßkalkmörtel und -beton erfahren von 28 Tagen bis zu 1 Jahr erheblichen Festigkeitszuwachs, der später verlangsamt oder gar zurückgeht. — Aus Beobachtungen der aus den Mischungen geformten Blöcke ist in Übereinstimmung mit obigem zu schließen, daß 1. der kalkreiche Zement sich besser zu Seebauten eignet, 2. Traßzusatz für Seebauten nur bedingt Wert hat, 3. fette Mischungen vorteilhaft sind und daraus gefertigte Blöcke vor dem Einbringen in die See möglichst lange an der Luft (unter Sand) erhärteten sollen, 4. Traßkalkbetonblöcke haben mindestens die gleiche Widerstandsfähigkeit in Seewasser wie Zement oder Zementtraßblöcke.

S/. [R. 3920.]

H. Trachler. Die Bewertung der Höhe des Kalkgehaltes im Zement. (Tonind.-Ztg. 33, 1334 bis 1340. 14./10. 1909. Zürich.)

Die Frage über die Kalkhöhe im Portlandzement ist praktisch sehr wichtig, denn es kommt vor, daß hochkalkige, allen Proben genügende Klinker durch nachträgliche Kalkausscheidung und Treiben (was gegen das Vorhandensein von Tricalciumsilicat und für die Existenz des Dicalciumsilicats mit gelöstem Kalk spricht) mit der Zeit an Festigkeit verlieren. Das notwendige Verhältnis von Kalk, Kieselsäure und Sesquioxiden berechnet sich an Hand der Zementanalyse nach den Formeln von O. Schott oder Newberry:

$$x(2\frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + y(2\frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3)$$

$$x(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + y(2\text{CaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3),$$

welche den höchst zulässigen Kalkgehalt angeben. Der Überschuß an nicht gebundenem Kalk kann auch mit Hilfe von Tabellen an Hand der Analyse berechnet werden, wie an einigen, der Veröffentlichung von F. Frazmann (Tonind.-Ztg. 32, Nr. 123, 126, 129 [1908]) entnommenen Beispielen gezeigt wird.

M. Sack. [R. 3994.]

Framm. Bestimmung des Bindemittels im Mörtel und Beton. (Tonind.-Ztg. 33, 1193—1196. 18./9. 1909.)

Die Genauigkeit der Bestimmung des Mischungsverhältnisses (nach Gewichtsteilen) im abgebundenen Zementbeton hängt davon ab, ob man zur Untersuchung nur den Beton allein, oder auch eine Probe des zu demselben verarbeiteten Zements oder Kiesmaterials oder gar Proben sowohl des verwandten Zements als auch des Kieses bekommt. Im ersten Falle kann die Bestimmung nur unter gewissen Voraussetzungen ausreichende Resultate ergeben. Günstiger liegen die Bedingungen im zweiten Falle, und im letzten läßt sich die Analyse ganz exakt ausführen. Wegen der für jeden Fall gegebenen Arbeitsweise und der Vorschriften sei auf das Original verwiesen. M. Sack. [R. 3818.]

Schumann. Portlandzement- und Traßmörtel. (Tonind.-Ztg. 33, 1260—1264. 30./9. 1909.)

Verf. wendet sich gegen die Abhandlungen von W. Sieber („Der Kesseltraß Bayerns als hydraulisches Mörtelmateriale“) und H. Nußbaum („Der Kesseltraß Bayerns als hydraulisches Mörtelmateriale“, Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 30), in welchen der Portlandzement in seinen Eigenschaften herabgesetzt und der Traß über Gebühr als wertvolleres Material angepriesen wird. Die Behauptung Nußbaums, der Traß sei der wertvollste Mörtelbildner, den Deutschland besitzt, und der aus Weißkalk, Traßmehl und Sand hergestellte Mörtel sei dem Portlandzement in vielen Richtungen überlegen, wird an Hand von Festigkeitsversuchen widerlegt. Die Eigenschaften der Wetterbeständigkeit, Unzersetzlichkeit, hoher Dichte usw., die als Vorteile des Traßmörtels hingestellt werden, besitzt in noch höherem Maße der Portlandzementmörtel, vor allem erhärtet letzterer rascher und erreicht eine größere Festigkeit. Eine Reihe weiterer Behauptungen wird widerlegt, insbesondere ist das Abraten Nußbaums (Tonind.-Ztg. 1899, 1438) von der Verwendung von Zementkalkmörtel statt der Traßmörtel durchaus ungerechtfertigt.

M. Sack. [R. 3990.]

M. v. Glasenapp. Zur Bildung von Estrichgips. (Tonind. Ztg. 33, 1432 u. 1433. 30./10. 1909.)

Verf. wendet sich gegen die Ausführungen von Rohland (Tonind.-Ztg. 33, 1115, diese Z. 22, 2152 [1909]), daß Estrichgips schon bei 500—600° erhalten werde. Die von Rohland vorgebrachten Beweise sind nach Verf. wertlos, indem sie auf einem unzulässigen Kunstgriffe beruhen. v. Glasenapp betont ihnen gegenüber, unter Bezugnahme auf eigene frühere Arbeiten, daß Rohlands Versuche nur das beweisen, was Verf. schon früher dargetan habe, nämlich, daß schon bei 800° Estrichgips erhalten wird. Auch weitere in Aussicht gestellte Versuche Rohlands können nach Verf. nur erfolglos sein, und, was wäre dem Fabrikanten damit gedient, wenn er nach tage- und wochenlangem Erhitzen bei niedrigerer Temperatur dasselbe Produkt erhielte, das bei höherer Temperatur in Stunden erhalten wird.

—o. [R. 3648.]

O. Frey. Gipsuntersuchungen. (Tonind.-Ztg. 33, 1229—1230. 25./9. 1909.)

Die Hauptarten des gebrannten Gipses: Baugips, Stuckgips und Estrichgips können aus 7 verschiedenen Stoffen zusammengesetzt sein, v. z. Hemihydrat, löslichem Anhydrit, Estrichgips, totgebranntem Gips, Rohgips, natürlichem Anhydrit und Beimengungen (Carbonaten, Ton, Sand usw.). Verf. gibt Vorschriften zur systematischen Analyse dieser Bestandteile, welche über die Beschaffenheit des Gipses und die etwaigen Fehler bei seiner Fabrikation Aufschluß gibt.

M. Sack. [R. 3819.]

O. Kallauner. Über den Einfluß des Calciumcarbonats auf die Wasserglaslösung. (Chem.-Ztg. 33, 1174 u. 1175. 6./11. 1909.)

Mischungen aus Wasserglaslösung und Calciumcarbonat werden häufig als Kitte verwandt. Über den Vorgang bei der Erhärtung haben sich verschiedene Meinungen gebildet. Verf. hat eingehende Untersuchungen angestellt und gefunden: die Kuhlmannsche Ansicht über Bildung eines Calciumsilicats in größerer Menge hat sich nicht bestätigt. Die Hauptursache der Erhärtung findet Verf. in der Ausscheidung von kieselsaurem Gel, abhängig vom Einfluß der Kohlensäure und dem Wasserverlust an der Luft. Das Carbonat dient nur als Ausfüllungsstoff. Da die Masse nur an der Oberfläche erhärtet, ist die Annahme einer bloß additiven Bindung überflüssig. Die Versuche, die Verf. auch mit Sr- und Ba-Carbonat und Wasserglaslösung anstellte, zeigten ein gleiches Verhalten der Mischung beim Erhärten.

—o. [R. 3823.]

Osann. Wärmeleitungsvermögen feuerfester Steine in Winderhitzern. (Tonind.-Ztg. 33, 1405 bis 1409, 1418—1424. 26. u. 28./10. 1909. Clausthal.)

Die vorwiegend theoretische Abhandlung erörtert die Berechnung eines Winderhitzers, d. h. die Feststellung der Wärmemenge, die bei einem gegebenen Temperaturunterschied in die Steine sekundlich einfließt, oder der Größe der Heizfläche, die nötig ist, um die sekundliche Wärmemenge zu gewährleisten. Zur Feststellung der spezifischen Leitungskoeffizienten von feuerfestem Material wurden Erhitzungsversuche mit Steinwürfeln angestellt. Zur Benutzung der vergleichsweisen Werte mußte für mindestens eine Temperatur der absolute Wert bestimmt werden. Dieser wurde mittels Kurven berechnet, die durch Ein-

setzung von Thermoelementen in die Kuppel des Winderhitzers gewonnen waren und auch die Temperaturen im Innern des Steines angaben. Die bei einer bestimmten Temperatur durch die Steine fließende Wärmemenge wurde unter Zuhilfenahme einer Wärmebilanz ermittelt, die den Verlust durch Leitung und Strahlung, welcher durch die Umfassungsmauern des Winderhitzers hindurch erfolgte, angibt. Auf Grund der vom Verf. abgeleiteten Gleichungen und unter Zuhilfenahme der (allerdings nicht ganz sicher festgestellten) Werte der Leitungskoeffizienten wird die Heizfläche eines Winderhitzers berechnet und die Erzielung hoher Windtemperaturen sowie die Stärke der Fachwerksteine diskutiert. *M. Sack.* [R. 3997.]

S. Wologdine. Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit, Porosität und Gasdurchlässigkeit der feuerfesten Materialien. (Sprechsaal 42, 611—614, 627—630. 21. u. 28./10. 1909.)

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Massen für feuerfeste Produkte, für Tonzeug, für weißes und für rotes Tongut. Die Probestücke bestanden aus konischen Scheiben von 5 cm Dicke. Bezuglich der Apparatur und der Ausführung der Versuche sei auf das Original verwiesen. Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten über die Wärmeleitfähigkeit ersieht man, daß alle tonigen Massen, die mittelstark gebrannt und feuerfest oder es nicht sind, fast denselben Koeffizienten haben, ca. 0,003 g-Cal. pro 1 Sek., 1 qcm Fläche, 1 cm Dicke bei 1° Temperaturunterschied. Bei feuerfesten, hoch gebrannten Ziegeln beträgt der Koeffizient ca. 1,0045. Die Silicasteine leiten die Wärme schlechter als die Tonziegel, wenn sie nicht stark gebrannt sind. Die Wärmeleitfähigkeit der Magnesiaziegel ist etwa zweimal, die des Carborundums und Graphits etwa fünfmal so groß wie die der Tonziegel, beim Kieselgur beträgt sie nur 0,0018. Für alle Ziegel wächst sie etwas mit der Temperatur. Die für die Porosität ermittelten Werte erlauben Schlüsse auf die Veränderungen der keramischen Materialien beim Brennen und bei ihrer Verwendung in den verschiedenen Teilen industrieller Öfen, so ist z. B. die mit der Temperatur wachsende Volumvergrößerung der Silicasteine (wobei sich die Porosität kaum ändert) die Folge einer Umwandlung der Kieselsäure in Tridymit. Die Graphitziegel zeigen eine ziemlich große Porosität. Die Zahlen für die Gasdurchlässigkeit wechseln stark, sogar bei gleichen Massen, je nach der Temperatur, Kornfeinheit usw. Verf. hat schließlich versucht, aus den Ergebnissen seiner Versuche auf die isolierenden Eigenschaften der Materialien und auf die Wärmeverluste durch Strahlung und Berührung mit der Außenluft Schlüsse zu ziehen. *M. Sack.* [R. 4000.]

Verfahren, Zementrohre mit Glaseinlage herzustellen. (Nr. 215 505. Kl. 80b. Vom 30./1. 1909 ab. *Hiltruper Terrazzo- & Zementwarenwerke A.-G. in Hiltrup b. Münster [Westf.]*)

Patentanspruch: Verfahren, Zementrohre mit Glaseinlage herzustellen, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen beide eine elastische Zwischenschicht einbringt. —

Wegen der nicht vollständig gleichen Ausdehnung von Zement und Glas tritt bei Zementrohren

mit Glaseinlage leicht ein Springen der Glasmäntel ein. Dies wird durch die elastische Einlage vermieden, die in der Weise aufgebracht wird, daß das Glasrohr zunächst mit einer dünnen Schicht von Zementschlamm überzogen wird, nach deren Abbinden die elastische Schicht aus Kautschuk, Asphalt, mit oder ohne Zusatz von Schlackenwolle, Holzmehl oder dgl. aufgetragen wird. Alsdann wird Betonmasse herumgestampft. *Kn.* [R. 4206.]

Verfahren zur Herstellung von Verblendplatten, die aus einer mit Mörtel belegten Glasplatte bestehen. (Nr. 216 849. Kl. 80b. Vom 28./11. 1907 ab. *Joseph Litzinger* in Hamburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Verblendplatten, die aus einer mit Mörtel belegten Glasplatte bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß der Zement auf die Glasfläche nur an einzelnen Stellen aufgebracht und nach seinem Erhärten eine zweite Schicht aus anderem Bindematerial über die ganze Fläche ausgebreitet wird. —

Die zuerst an einzelnen Stellen aufgetragenen geringen Zementmengen lassen die zweite Schicht gut anhaften, während bei den bisher mit abbindenden Massen hinterlegten Glasplatten das Bindematerial schlecht haftete. *Kn.* [R. 4295.]

Verfahren zur Herstellung von Platten aus plastischen Massen unter Verwendung von Pappen- oder Papiermaschinen. (Nr. 216 753. Kl. 80b. Vom 6./9. 1906 ab. *Firma Julius Kathe* in Köln.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Platten aus plastischen Massen unter Verwendung von Pappen- oder Papiermaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß Ton oder tonhaltige Stoffe mit natürlichem oder künstlichem Asphalt, Pech beliebiger Herkunft, Harzen, trocknenden Ölen, ferner wasserunlöslichen, festen, chemischen Verbindungen von Ölen, Seifen u. dgl. einzeln oder in Mischung der genannten Stoffe untereinander unter Zufügung von Wasser auf kaltem, warmem oder heißem Wege zu wasserunlöslichen plastischen Fettonmassen vereinigt werden, um dann mit Faserstoffen jeder Art, Füllstoffen und Farben verarbeitet zu werden, welche je nach der Art der Zusammensetzung der Masse nach erfolgtem Pressen mit oder ohne Erwärmung an der Luft oder im Wasser erhärten. —

Die Tonsubstanz bildet das emulgierende Mittel, welches bituminöse Stoffe und Wasser vereinigt. Während die Fettonmasse plastisch ist und nach den in der Tonindustrie üblichen Methoden auf Gegenstände verarbeitet werden kann, die aber spröde und brüchig sind, erhält man gemäß vorliegendem Verfahren mittels der Zugabe von Faserstoffen Platten, die schwer zerbrechlich, wasserbeständig, feuerfest und dicht sind. Durch künstliche Färbungen kann man schöne Farbwirkungen erhalten. Die Platten können als Ersatz von Horn, Hartgummi, Knochen, Holz- und Steinarten in verschiedenster Weise verwendet werden. *Kn.* [R. 4153.]

Verfahren zur Herstellung von wetterbeständigem farbigem Kunstkies. (Nr. 217 064. Kl. 80b. Vom 20./4. 1909 ab. *A dolf Donecker* in Schlachtensee b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von wetterbeständigem, farbigem Kunstkies, dadurch

gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Sand, Zement und Farbkörpern zu kiesähnlichen Erzeugnissen gepreßt wird. —

Das Produkt hat im Gegensatz zu bisher bekannten weder scharfe Ecken, noch färbt es ab, zeigt dabei aber im Gegensatz zu Flußkies eine erwünschte Färbung. Die Einzelheiten des Verfahrens sind nicht neu, wohl aber ihre Kombination.

Kn. [R. 4279.]

R. Vendrácek. Ausgewählte Kapitel aus der Eisenemailiertechnik. (Sprechsaal 42, 584—585, 598—599. 7. u. 14./10. 1909.)

Verf. bespricht die verschiedenen vorgeschlagenen Trümmittel als Ersatz für das teure Zinnoxyd, Kryolith, Alkali-, Aluminium- und Zinkfluorid, Tonerde, Antimonverbindungen, Knochenasche und Calciumphosphat, Titansäure, Zirkon- und Cerververbindungen. Alle diese Ersatzmittel können aber, mit Ausnahme des Kryoliths, neben dem Zinnoxyd nur wenig in Betracht kommen. *M. Sack. [R. 3999.]*

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

L. Pelet und C. Mazzoli. Die entfärbenden Eigenschaften verschiedener Sorten amorpher Kohlen. (Bll. Soc. chim. 4, 5—6, 1011—1019. 20./10. bis 5./11. 1909.)

Entgegen der Ansicht von Glassner und Suidá (Liebigs Ann. 357, 95) gelangen die Verff. zu dem Schluß, daß zwischen dem Stickstoffgehalt einer Entfärbungskohle und ihrer Adsorptionskraft keine Beziehung besteht, und daß der Stickstoff sich nicht in aktiver Form als NH_2 oder CN findet. Teilweise oder gänzliche Zerstörung der in den Entfärbungskohlen angenommenen Gruppen NH_2 oder CN hat die Adsorptionskraft der Kohle nicht merklich verändert. *rn. [R. 4037.]*

A. E. Dunstan und F. B. Thole. Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution. IV. Viscosität und Hydratation in Lösung. (J. chem. soc. 564, 1556 [1909].)

Verf. haben die vier Paare — Methylalkoholwasser, Äthylalkoholwasser, n-Propylalkoholwasser und Essigsäurewasser — von neuem untersucht. Die Viscosität wurde bei 20, 25 und 30° bestimmt und zeigte bei einer bestimmten, für jedes Paar charakteristischen Konzentration ein Maximum. Die Befunde stimmen mit den von anderen Forschern erhaltenen überein und bestätigen die Annahme, daß bei diesen Punkten eine Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper vorliegt. *Kaselitz. [R. 4020.]*

Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan. (Nr. 216 070. Kl. 12o. Vom 10./8. 1907 ab. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Dichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan, dadurch gekennzeichnet, daß man symmetrisches Tetrachloräthan mit Eisen oder Aluminium und Wasser behandelt.

Die Abspaltung von Halogenatomen aus Halogenderivaten zwecks Darstellung ungesättigter Verbindungen erfolgte bisher durch Einwirkung

von Metallen in Verbindung mit Alkohol oder verd. Säuren. Ersteres ist kostspielig und erfordert eine Trennung des Alkohols vom Reduktionsprodukt, die mit Verlusten verbunden ist. Bei der Anwendung von Säuren wird gleichzeitig Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Bei vorliegendem Verfahren verläuft dagegen die Abspaltung glatt und fast quantitativ. Das Ausgangsmaterial ist nach Patent 154 657 leicht zugänglich. *Kn. [R. 4066.]*

Verfahren zur Darstellung von Dihalogenvinyläthern aus Trihalogenäthylen. (Nr. 216 940. Kl. 12o.

Vom 4./10. 1906 ab. Georges Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Dichlorvinyläther aus Trichloräthylen, gekennzeichnet durch Erhitzen des letzteren mit Alkalialkoholaten in alkoholischer Lösung.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von nicht mehr als 10%igen Alkoholatlösungen.

3. Ausführungsform nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von Alkoholatlösungen mit Alkoholat als Bodenkörper bei Temperaturen, bei welchen nicht mehr als 10%ige Alkoholatlösungen gebildet werden.

4. Ausführungsform nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Alkoholat ein alkoholathaltiges Gemisch verwendet, welches durch Kochen einer alkoholischen Lösung oder Suspension von Ätzkali oder Ätznatron mit geeigneten wasserentziehenden Mitteln erhalten wird.

5. Verfahren zur Darstellung von Dibromvinyläther aus Tribromäthylen und Alkalialkoholat, gekennzeichnet durch die Ausführungsformen nach Anspruch 2 bis 4. —

Gegenüber dem Verfahren zur Darstellung von Dihalogenvinyläther aus Trichloräthylen mit alkoholischem Kalium, aus as-Tetrachloräthan mit Natriumalkoholat, aus Perbromäthylen oder Tribromäthylen mit Natriumalkoholat liefert das vorliegende Verfahren bessere Ausbeute.

Kn. [R. 4280.]

W. M. Dehn. Reaktionen von Hypochloriten mit organischen Verbindungen. Reaktionen mit Methanderivaten. (J. Am. Chem. Soc. 31, 1220 bis 1233. November 1909. Seattle, Wash.)

Die Einwirkung von unterchlorig-, unterbromig- und unterjodigsaurem Natrium auf Jodmethyl, Chloroform, Bromoform, Jodoform, Tetrabromkohlenstoff, Methylalkohol, Formaldehyd, Trioxymethylen, Ameisensäure, Schwefelkohlenstoff, Cyankalium, Kaliumcyanat, Rhodankalium, Ferro- und Ferricyannatrium, ferner auf Methylamin, Harnstoff, Semicarbazid, Guanidin, Urethan, Hydroxylamin und Ammoniak werden eingehend beschrieben. Beziiglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Hervorgehoben sei, daß beim Zusatz von Natriumhypobromit zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Methylalkohol sofort ein voluminöser Niederschlag von Kohlenstofftetra bromid entsteht. Diese Reaktion ist noch in Lösungen von 0,1% Methylalkohol zu beobachten und kann zum qualitativen Nachweis von Holzgeist in Alkoholgemischen dienen. *pr. [R. 3948.]*

J. Novak. Über die Einwirkung von metallischem

Magnesium auf Acetylen. (Berl. Berichte **42**, 4209—4213. 6./11. 1909. Prag.)

Beim Leiten von Acetylen über auf etwa 450° erhitztes Magnesiumpulver bildet sich unter Erhitzen ein Reaktionsprodukt, welches bei der Zersetzung mit Wasser ein Gemenge von Acetylen und Allylen liefert. Die Trennung beider Gase erfolgte durch Leiten des Gasgemenges durch eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak und Ammoniumchlorid. Hierbei wurde das Acetylen gefällt, während das Allylen hindurch ging und in einer ammoniakalischen Silbernitratlösung aufgefangen wurde. Das Silberallylenid AgC_3H_3 wurde analysiert und durch Einwirkung von Jod in α -Jodallylen $\text{CH}_3\text{—C}\ddot{\text{C}}\text{—J}$ (Kp. 110°) und weiterhin in α -Jodallylenjodid (F. 64°) übergeführt. Das Allylen wurde ferner durch Umwandlung in Mesitylen und Aceton identifiziert. Die Menge des aus dem Reaktionsprodukt entstehenden Allylens ist so groß, daß diese Methode mit Vorteil zur Darstellung dieses Gases verwendet werden kann.

pr. [R. 3792.]

Ch. L. Parsons und G. J. Sargent. Einige organische Verbindungen des Berylliums. (J. Am. Chem. Soc. **31**, 1202—1206. November 1909. New Hampshire College, Durham N. H.)

Berylliumsalze organischer Säuren sind in reinem Zustande schwer darzustellen. Nur bei der Trichloressigsäure ist es den Verff. gelungen, ein normales Salz von der Zusammensetzung



zu erhalten, und zwar durch Lösen von basisch kohlensaurem Beryllium in einem Überschusse der Säure. Der Abdampfrückstand, ein Gemenge des normalen Salzes und der freien Säure, wird durch Waschen mit Chloroform von letzterer befreit. Das trichloressigsäure Beryllium ist in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Äther, Aceton und Essigäther löslich, verliert bei 97° sein Krystallwasser, indem gleichzeitig etwas Trichloressigsäure verflüchtigt wird und ein basisches Salz von gummiartiger Konsistenz entsteht. Auf Zusatz geringer Mengen Trichloressigsäure tritt wiederum Krystallisation ein.

pr. [R. 3947.]

E. Anderson. Über die Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf Galaktose. (Am. Chem. J. **42**, 401 [1909].)

Bei der Oxydation von d-Galaktose mit Fehlingscher Lösung hat Verf. die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Oxyessigsäure, d- und L-Glycerinsäure, zwei Butantriolsäuren, d-Galaktosäure, d-Talon-säure und α -Oxymethyl-d-lyxonsäure. Diese Be-funde sind eine weitere Bestätigung der von Nef ausgesprochenen Anschauungen über die Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf Hexosen¹.

Kuselitz. [R. 4024.]

J. Ville und E. Derrien. Beitrag zur Erklärung der Farbreaktionen der Zuckerarten. Reaktionen, die unter Bildung von Methyl-4-oxy-2-furfurol verlaufen: die Reaktion von Pettenkofer (Saccharose, Gallussäuren, Schwefelsäure) und die Reaktion von Seliwanoff (Fructose, Resorcin, Salzsäure). (Bll. Soc. chim. [4] **5**, 895—901. [Julii] August 1909. Montpellier.)

¹) Liebigs Ann. **357**, 294—312.

Man hat vielfach die Farbreaktionen der Zuckerarten durchweg auf die Bildung von Furfurol zurückführen wollen. Beziiglich verschiedener Reaktionen wurde indessen diese Ansicht schon vor längerer Zeit als ein Irrtum erkannt. (Vgl. Neuberg, Z. f. physiol. Chem. **31**, 564 und Reinbold, Pflügers Archiv **103**, 581). Verff. haben speziell bei der Pettenkofer'schen und der Seliwanoff'schen Reaktion die Bildung von Methyl-4-oxy-2-furfurol nachgewiesen. Das gleiche ist bei der Reaktion von Boas der Fall (Nachweis von Salzsäure im Magensaft durch Resorcin und Saccharose) und wahrscheinlich allgemein bei den Farbreaktionen der Keto-hexosen, bei denen das Methoxyfurfurol eine ebenso wichtige Rolle spielt, wie das Furfurol bei den Farbreaktionen der Pentosen und das Methylfurfurol bei denjenigen der Rhamnose.

Wr. [R. 4138.]

A. Janson. Weinsäuregewinnung aus Rückständen**der Weinbereitung.** (Chem. Industr. **32**, 719 bis 722. 15./11. 1909. Jena.)

Außer dem alten Verfahren der Weinsäuregewinnung aus dem in den Fässern sich abscheidenden Rohweinstein wird neuerdings auch die Verwertung der Trester und der Hefe für diesen Zweck ausgeübt. Die Trester, welche 3—5% Weinstein enthalten, werden zuerst auf Branntwein verarbeitet. Die in der Destillierblase hinterbleibende Flüssigkeit wird zweckmäßig samt den Trestern unter Zusatz von so viel Wasser, daß auf den Doppelzentner Trester etwa 120 l Wasser kommen, längere Zeit gekocht und die von den Trestern geschiedene Flüssigkeit langsam zum Krystallisieren gebracht. Die von den Krystallen getrennte Lauge wird mit Kalkmilch neutralisiert, wobei weinsaures Calcium ausfällt. Die Behandlung der entgeistigten Trester mit Schwefelsäure oder Salzsäure und nachherige Überführung der so gewonnenen Weinsäure in das Kalksalz empfiehlt sich schon aus dem Grunde nicht, weil die Trester dann nicht mehr zur Verfütterung geeignet sind. Die Gewinnung der Weinsäure aus der Hefe wird entweder in derselben Weise ausgeführt, wie bei den Trestern angegeben, oder vorteilhafter durch Behandlung der entgeisteten heißen dünnflüssigen Hefe mit Schwefelsäure oder Salzsäure in mit Blei ausgeschlagenen Holzbottichen. Man läßt die Säure allmählich zu der kochenden Hefebüre zufließen und dann die Flüssigkeit sich absetzen. Die klare, von der Hefe abgessetzte Flüssigkeit wird dann mit Kalkmilch oder geschlämpter Kreide verrührt. Der Hefesatz kann nochmals mit heißem Wasser behandelt und die dann nahezu weinsäurefreie Hefe als Dünger verwendet werden. Rotweinhefe enthält 5—6%, die Hefe von süßgepreßten Weinen 9—10% Weinstein.

pr. [R. 4027.]

Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff und**Cyanverbindungen.** (Nr. 216 264. Kl. 12k.

Vom 12./8. 1908 ab. Dr. Carl Beindl in München.)

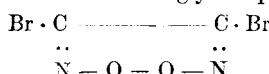
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff und Cyanverbindungen durch Überleiten von flüchtigen oder gasförmigen Stickstoffverbindungen und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen entweder allein oder in Gegenwart von Stickstoff oder Wasserstoff oder eines Gemenges beider über eine Kontaktsubstanz,

dadurch gekennzeichnet, daß der Kontaktkörper in Drahtnetzform oder in einer dieser entsprechenden sonstigen Anordnung angewendet wird. —

Die Bildung von Cyanverbindungen durch Überleiten von Ammoniak im Gemisch mit Kohlenstoffverbindungen über Platinschwamm oder platinierter Bimsstein ist bekannt, liefert aber nur mangelhafte Ausbeuten. Nach vorliegendem Verfahren, bei welchem als Katalysatoren Gold, Silber, Iridium, Eisen, Chrom usw. verwendet werden können, erhält man eine sehr gute Ausbeute. Besonders geeignet sind Drahtnetzspulen, bei denen eine bedeutende Erhöhung der Cyanwasserstoffbildung erzielt wird. Kn. [R. 4049.]

H. Wieland. Über die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber. IV. (Berl. Berichte 42,

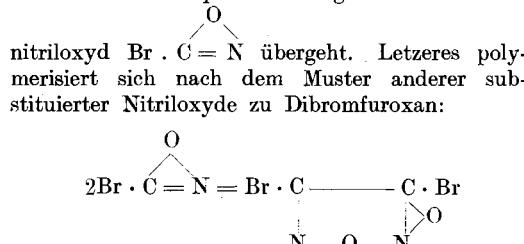
4192—4199. 6./11. 1909. München.)
 Die durch die Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber entstehende, von Kekulé als Dibromnitroacetonitril $\text{NC}(\text{NO}_2)\text{Br}_2$, von Schöll und Hollemann als Dibromglyoximperoxyd



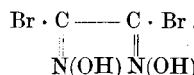
bezeichnete Verbindung ist nach den Untersuchungen des Verf. Dibromfuroxan



Die Entstehung desselben ist so zu erklären, daß aus dem Knallquecksilber C : N.Ohg zuerst ein Dibromid $\text{Br}_2\text{C} : \text{N.Ohg}$ entsteht, welches unter Verlust von Bromquecksilber hgBr in Broinformo-

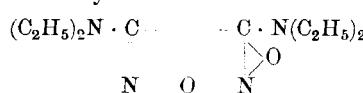


Das Dibromfuroxan besitzt ein starkes Oxydationsvermögen und erleidet demgemäß bei den meisten Reaktionen eine reduktive Aufspaltung zu der Verbindung



So entsteht bei der Einwirkung von Anilin neben Anilinschwarz das Oxaldianilidoxim

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot (\text{OH})\text{N} : \text{C.C} : \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, bei der Einwirkung von Ammoniak neben Stickstoff das Oxaldiamidoxim. Nur bei der Reaktion mit Diäthylamin wurde neben Oxaldiäthylamidoxim das Diäthylaminofuroxan.



erhalten. Dieses ist ein mit Wasserdampf flüchtiges, ziemlich zersetzliches Öl von campher- und pyridinartigem Geruch. Es besitzt keine Basizität. Bei der Behandlung von Knallquecksilber mit Chlor-

gas unter Kühlung wurde neben Chlorcyan und den Polymerisationsprodukten der freien Knallsäure ein flüchtiges, kakodylartig riechendes Öl, welches als das bisher unbekannte Dichlorfuroxan anzusehen ist, erhalten. *pr. [R. 3790.]*

Verfahren zur Darstellung von Oxalylichlorid aus

Oxalsäure und Phosphorpentachlorid. (Nr. 216 918. Kl. 120. Vom 10./7. 1908 ab. Dr.

210. Kl. 125. vom 10.7.1905 als DR
Hermann Staudinger in Karlsruhe.
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von
Oxalylichlorid aus Oxalsäure und Phosphorpenta-
chlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einen
Teil Oxalsäure mehr als drei Teile Phosphorpenta-
chlorid mit oder ohne Zusatz von indifferenten flüs-
sigen oder festen Substanzen einwirken läßt. —

Während bei der Behandlung von Oxalester mit Phosphorpentachlorid Oxalylchlorid in unreinem, phosphorhaltigem Zustande und in schlechter Ausbeute erhalten wird, erhält man nach vorliegendem Verfahren ohne Schwierigkeit und in guter Ausbeute reines Oxalylchlorid, obwohl bei Einwirkung geringerer Mengen Phosphorpentachlorid auf Oxalsäure Oxalylchlorid nie beobachtet worden ist. Die indifferenten Zusätze fördern die Ausbeute.

Kn [B 4282]

Kgl. [R. 4282.]

Fahrten zur Darstellung von Oxalychlorid aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid. (Nr. 216 919 Kl. 12o. Vom 10./9. 1908 ab. Dr. Hermann Staudinger in Karlsruhe. Zusatz zum vorst. Patente.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 216 918 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Oxalylchlorid aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil Oxalsäure mit drei oder weniger als drei Teilen Phosphorpentachlorid bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur zur Reaktion gebracht wird. —

Das Verfahren ermöglicht die Darstellung von Oxalylechlorid auch mit 3 T. Phosphorpentachlorid und weniger, während bei sofortiger Destillation die Bindung des Oxalylechlorids nicht eintritt. Dies beruht darauf, daß unter den gegebenen Bedingungen 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Oxalsäure einwirken und ein Teil der letzteren unverändert bleibt. Der Umstand, daß das Oxalylechlorid auf die überschüssige Oxalsäure nicht einwirkt, ist mit Rücksicht auf das Verhalten anderer Säurechloride sehr auffallend. Das Verfahren hat vor dem des Hauptpatentes den Vorzug, daß das Phosphorpentachlorid vollständig ausgenutzt wird.

Kn. [R. 4283.]

Verfahren zur Erzeugung von Monohalogenessig

säuren. (Nr. 216 716. Kl. 12o. Vom 21.3.1907 ab. Georges Imbert und Kon sortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Zusatz zum Patente 209 268 vom 4.11.1906¹⁾.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 209 268 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung von Mono-halogenessigsäuren Dihalogenvinyläther oder Mono-halogenessigester mit einem Wasserüberschusse behandelt und die Einwirkung unterbricht, sobald das Reaktionsgemisch homogen geworden ist. —

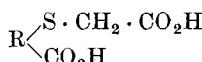
¹⁾ D. Z. 22, 987 (1909). Früheres Zusatzpatent 210 502.

Von den nach dem Hauptpatent aus Di-halogenvinyläther mit der theoretischen Wassermenge erhaltenen Monohalogenestern war nur bekannt, daß sie durch Einwirkung überschüssigen Wassers Oxyessigsäure liefern. Nach vorliegendem Verfahren ist es möglich, die Hydrolyse nach Verseifung der Alkoxygruppe zu unterbrechen, da sich ergeben hat, daß das Halogenatom erst nach langerer Zeit und bei energischerer Einwirkung abgespalten wird.

Kn. [R. 4158.]

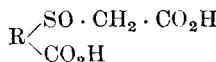
Verfahren zur Darstellung von Arylsulfoxycarbonsäuren. (Nr. 216 725. Kl. 12o. Vom 20./9. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Arylsulfoxycarbonsäuren, darin bestehend, daß man Arylthioglykol-o-carbonsäuren von der Formel



mit unterchlorigen Salzen behandelt. —

Die Ausgangsmaterialien werden zu Arylsulfoxycarbonsäuren der Formel



oxydiert, die zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden sollen.

Kn. [R. 4159.]

K. W. Charitschkoff. Oxydation der Naphthene und Benzolkohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Luft in Gegenwart von Alkalien. (Chem.-Ztg. 33, 1165. 4/11. 1909.)

Bei der Oxydation eines Erdölkohlenwasserstoffes $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (Kp. 169—171°) nach der Schallischen Methode erhielt Verf. neben der Naphthensäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4$. Dieselbe ist schwer zu reinigen, besitzt reduzierende Eigenschaften und verharzt sich leicht beim Erwärmen und bei der Einwirkung starker Alkalien, so daß sie wahrscheinlich ein Zwischenprodukt zu den natürlichen Asphaltstoffen darstellt. Sie wird deshalb vom Verf. auch als „Asphaltogensäure“ oder „Polynaphthensäure“ bezeichnet. Wie weitere Untersuchungen ergaben, enthalten diese durch Oxydation der Naphthene entstehenden Polynaphthensäuren stets 4 Atome Sauerstoff, von denen mindestens 2 eine Alkoholfunktion besitzen. Im Gegensatz zu den Naphthenen werden die Benzolkohlenwasserstoffe bei der Oxydation mit Luft in Gegenwart von Alkalien gar nicht oder nur schwer angegriffen und liefern hierbei einbasische krystallinische Säuren. Dieses Verhalten ist nicht im Sinne der Kekulé'schen Theorie zu erklären. Wahrscheinlich besitzen die Säuredervate des Benzols eine andere Ringkonstitution als die freien Kohlenwasserstoffe selbst.

pr. [R. 3791.]

Verfahren zur Trennung von o- und p-Chlorbenzylalkohol. (Nr. 215 704. Kl. 12o. Vom 21./5. 1908 ab. [M]. Zusatz zum Patente 207 157 vom 26./6. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentes 207 157, darin bestehend, daß man an Stelle eines Gemisches von o- und p-Chlorbenzaldehyd ein Gemisch von o- und p-Chlorbenzyl-

alkohol der im Hauptpatente beschriebenen Behandlung unterwirft. —

Trotzdem o- und p-Chlorbenzylalkohol nur eine Siedepunktsdifferenz von 5° aufweisen, läßt sich durch Anwendung der systematischen Abkühlung und Fraktionierung nach dem Hauptpatente auch im vorliegenden Falle eine vollkommene Trennung erzielen. Das Gemisch wird zunächst auf 41° abgekühlt und abgeschleudert. Die abgeschleuderte Lauge wird dann so weit destilliert als aus dem Destillat beim Abkühlen auf 41° noch o-Chlorbenzylalkohol auskrystallisiert. Dann wird Destillat und Rückstand bei 41° kry-stallisiert. Durch Abschleudern bei dieser Temperatur erhält man aus dem Destillat o-Chlorbenzylalkohol, aus dem Rückstand p-Chlorbenzylalkohol. Die flüssigen Anteile können wieder vereinigt und von neuem fraktioniert werden.

Kn. [R. 4067.]

Verfahren zur Darstellung von Benzoesäure aus Toluol unter Verwendung von Salpetersäure.

(Nr. 216 091. Kl. 12o. Vom 2/11. 1907 ab. Dr. Hans Schasse in Velten [Mark].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Benzoesäure aus Toluol unter Verwendung von Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Metallautoklaven, vorteilhaft einem Eisen- oder Aluminiumgefäß oder mit diesen Metallen ausgekleideten Gefäß, vor sich gehen läßt, so daß die Metallwandung des Gefäßes gegen die verdünnten Salpetersäuredämpfe lediglich durch eine sich im Beginn der Reaktion bildende Schicht eines Reaktionsproduktes geschützt ist, während das Gefäß im Beginn der Reaktion gegen die flüssige Salpetersäure dadurch geschützt wird, daß man letztere mit dem Toluol in ein in den Autoklaven eingesetztes säurefestes Gefäß bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Autoklaven zunächst eine Zeitlang unter der Siedetemperatur des Toluols gehalten und hierauf bis zu 130—150° gesteigert wird. —

Die Darstellung von Benzoesäure aus Toluol mittels Salpetersäure war bisher nur in Schmelzröhren möglich und ließ sich nicht im Großen ausführen, weil Salpetersäure unter Druck Metallgefäß angreift. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich aus Toluol und verdünnter Salpetersäure zunächst ein Nebenprodukt bildet, welches die Metallwandung des Autoklaven gegen die Salpetersäuredämpfe schützt. Durch das Verfahren nach Anspruch 2 wird eine Erhöhung der Ausbeute und eine Verminderung der Bildung von Nitroverbindungen erzielt. Während der Reaktion kann Sauerstoff eingeführt werden, wodurch die Stickstoffoxydgase oxydiert werden, und eine Ersparnis an Salpetersäure erzielt wird. Man kann auch die Stickstoffoxydgase im Verlauf der Reaktion ablassen, um eine Bildung von Nebenprodukten noch besser zu vermeiden.

Kn. [R. 4047.]

Th. S. Price und F. Twiss. Die Darstellung von Disulfiden. Teil VI. Bemerkungen über eine Methode zur Herstellung von Disulfiden. (J. chem. soc. 95, 1489—1491. Oktober 1909. Birmingham.)

(Vgl. Trans. 91, 2021; 93, 1395, 1401, 1645; 95 1050.) Im Jahre 1908 fanden Twiss und

¹⁾ Diese Z. 22, 600 (1909.).

Jones (Proc. 24, 134), daß die Alkylselenosulfate mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur leicht die entsprechenden Alkyldiselenide liefern, dagegen die Alkylthiosulfate bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod nicht reagieren. Nach den Untersuchungen der Verff. bilden jedoch die Alkylthiosulfate mit Jod bei höheren Temperaturen sehr glatt die entsprechenden Alkyldisulfide und zwar mit fast quantitativer Ausbeute. Zur Darstellung z. B. des Dibenzylidisulfids wird ein Gemisch von 5 g Benzylchlorid, 10 g Natriumthiosulfat, 30 ccm Wasser und 30 ccm 95%iger Alkohol am Rückflußkühler eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann gibt man in kleinen Anteilen Jod zu, bis eine bleibende Gelbfärbung entsteht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und nimmt den Überschuß von Jod sorgfältig mit schwefliger Säure fort. Das sich ausscheidende Disulfid wird abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 99%. — Analog erhielten Verff. aus o-Nitrobenzylchlorid das Di-o-Nitrobenzylidisulfid. — Aus Methylbromacetat endlich stellten sie das Dimethyl-dithiodiglycollat mit 73% Ausbeute dar.

Wr. [R. 3904.]

Emmet Reid. Die Alkoholyse oder Esterifikation von Säureamiden. (Am. Chem. J. 41, 483 bis 510 [1909]. Baltimore.)

Wegen der großen Analogie zwischen Wasser und Ammoniak in bezug auf ihre Reaktionen glaubte Verf. durch Einwirkung von Alkohol auf Säureamide zu Säureestern gelangen zu können. In der Tat bildete sich, wenn p-Nitrobenzamid in absolutem Alkohol gelöst wurde, beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure ein Niederschlag, der sich als p-Nitroäthylbenzoat erwies. Die weiteren Untersuchungen des Verf. erstreckten sich auf die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, des Einflusses des Wassers, der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes und anderer physikalisch-chemischer Daten. By. [R. 3727.]

Fritz Buchner. Über die Triimide der m- und p-Azo- und Azoxybenzole. (J. prakt. Chem. N. F. 80, 355 [1909].)

Verf. hat die Imide des m- und p-Azoanilins und des m-Azoxyanilins dargestellt. Bromprodukte ließen sich nicht gewinnen, da immer Zersetzung eintrat. Kaselitz. [R. 4019.]

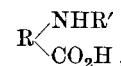
Verfahren zur Darstellung von α -Monohalogensubstitutionsprodukten hydroaromatischer β -Ketoncarbonsäureester. (Nr. 215 423. Kl. 12o. Vom 16./11. 1907 ab. Dr. Arthur Kötz in Göttingen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α -Monohalogensubstitutionsprodukten hydroaromatischer β -Ketoncarbonsäureester, darin bestehend, daß man hydroaromatische β -Ketoncarbonsäureester mit Halogenen oder Halogen abgebenden Mitteln behandelt.

Während bei der Einwirkung von Halogen auf Phenole, Chinone, Aminophenole usw. nur Polyhalogenderivate der Cyclohexane, Cyclohexene usw. erhalten werden, bilden sich bei vorliegendem Verfahren α -Monohalogenderivate. Die erhaltenen Produkte sollen als Zwischenprodukte bei der Herstellung anderer ungesättigter Verbindungen dienen. Das Verfahren ist an mehreren Beispielen erläutert. Kn. [R. 4062.]

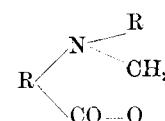
Verfahren zur Herstellung von am Stickstoff substituierten Derivaten der Phenylglycin-o-carbonsäure. (Nr. 216 748. Kl. 12g. Vom 13./12. 1908 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von am Stickstoff substituierten Derivaten der Phenylglycin-o-carbonsäure, darin bestehend, daß man auf Derivate der Anthranilsäure von der Formel

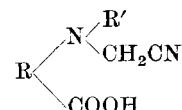


wobei R einen aromatischen Rest, R' einen Alkyl-, Aryl- bzw. Alkarylrest, einfach oder substituiert, bedeutet, oder auf im Arylrest kernsubstituierte Derivate dieser Anthranilsäureabkömmlinge Formaldehyd und Cyanwasserstoffsäure bzw. deren Salze, gleichzeitig oder aufeinanderfolgend, mit oder ohne intermediäre Darstellung der zugehörigen ω -Sulfo-methylverbindungen, einwirken läßt und die entstandenen Nitrile verseift. —

Die Ausgangsmaterialien reagieren ebenso, wie die Anthranilsäure selbst, sehr leicht mit Formaldehyd und bilden Produkte, denen wahrscheinlich die Formel



zukommt. Diese Produkte lagern ein Molekül Cyanwasserstoff an und ergeben Anthranilsäurederivate der Formel



die sich zu Phenylglycin-o-carbonsäuren verseifen lassen. Man kann auch die Formaldehydderivate zunächst mittels Alkalisulfit in ω -Sulfosäuren überführen und diese mit Cyanalkali behandeln. Die Produkte sollen zur Darstellung von Indigofarbstoffen dienen. Kn. [R. 4281.]

Verfahren zur Darstellung von Dibromphenylglycin-o-carbonsäure. (Nr. 216 266. Kl. 12q. Vom 20./3. 1908 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dibromphenylglycin-o-carbonsäure, darin bestehend, daß man Phenylglycin-o-carbonsäure in mineral-saurer Lösung mit molekularem Brom behandelt. —

Die Bildung des Dibromderivats, das beide Bromatome im Benzolkern enthält, tritt leicht und glatt ein. Von dem Verfahren nach Pat. 148 615 (d. Z. 17, 726) ist das vorliegende dadurch unterschieden, daß in Gegenwart von Wasser gearbeitet wird, während bei dem älteren Verfahren ein wasserfreies Lösungsmittel, nämlich Eisessig, angewendet wird, wobei zudem nur ein Monobromprodukt entsteht. Daß sich mit größeren Mengen Brom ein Dibromderivat bilden würde, war nicht anzunehmen, da bei dem älteren Verfahren zwar für die Chloration die Möglichkeit der Bildung eines Dichlor-substitutionsproduktes angegeben ist, für die Bromierung aber nicht. Kn. [R. 4053.]

Verfahren zur Darstellung von o- und peri-Thiophenolcarbonsäuren. (Nr. 216 269. Kl. 12q. Vom 26./6. 1908 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o- und peri-Thiophenolcarbonsäuren, darin bestehend, daß man o- oder peri-Cyanarylulfinsäuren oder deren Salze längere Zeit bis zur vollständigen Abspaltung des Stickstoffs mit sauren Reduktionsmitteln behandelt. —

Während o-Cyannitrobenzole durch saure Reduktionsmittel in o-Cyananiline übergeführt werden, so daß man bei vorliegendem Verfahren die Bildung von Cyanthiophenolen hätte erwarten sollen, wird tatsächlich neben der Reduktion eine Verseifung der Cyangruppe herbeigeführt. Die Ausgangsmaterialien werden aus o-Cyanarylulfochloriden mittels Zinkstaub und Wasser erhalten. Die Thiophenolcarbonsäuren dienen zur Darstellung von Farbstoffen. *Kn. [R. 4055.]*

Verfahren zur Darstellung von α - und β -Naphtholnatrium in fester Form. (Nr. 216 596. Kl. 12g. Vom 26./4. 1908 ab. Dr. Wilhelm König in Dresden-Neustadt.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von α - und β -Naphtholnatrium in fester Form, darin bestehend, daß man Lösungen von α - oder β -Naphthol in wässriger Natronlauge mit neutralen Natriumsalzen aussalzt, die so erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge abtrennt und gegebenenfalls, zweckmäßig durch Erwärmen im Vakuum, in beliebigem Grade entwässert.

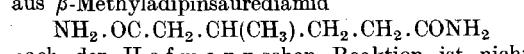
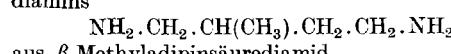
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man Chlornatrium in heißer wässriger α - oder β -Naphtholnatriumlösung bis zur beginnenden Krystallisation auflöst und dann das Reaktionsgemisch erkalten läßt. —

Festes Naphtholnatrium ist bisher durch Eindampfen einer Lösung von Naphthol in der äquivalenten Menge Natronlauge oder in Alkohol, der eine äquivalente Menge Natriumalkoholat enthält, erhalten worden. Bei erstem Verfahren muß man von einer vollständig reinen Natronlauge ausgehen. Es ist wegen der Einwirkung der Kohlensäure der Luft nicht möglich, genau die äquivalenten Mengenverhältnisse einzuhalten, so daß man kein gleichmäßiges Produkt erhält. Im zweiten Falle muß man den Alkohol durch Eindampfen in einer indifferenten sauerstofffreien Atmosphäre wiedergewinnen, was sehr umständlich ist. Das auch vorgeschlagene Arbeiten in Toluollösung mit Natrium ist technisch nicht durchführbar. Nach vorliegendem Verfahren erhält man dagegen auch bei Anwendung gewöhnlicher Natronlauge glatt ein reines und gleichmäßiges Produkt, das nur ganz geringfügige und unschädliche Mengen des zugesetzten Salzes enthält. *Kn. [R. 4044.]*

Verfahren zur Darstellung von β -Methyltetramethylendiamin. (Nr. 216 808. Kl. 12g. Vom 10./12. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β -Methyltetramethylendiamin, darin bestehend, daß man auf β -Methyladipinsäurediamid Halogene und Alkalilaugen in wässriger Lösung einwirken läßt. —

Die Herstellung des β -Methyltetramethylendiamins



möglich. Vielmehr tritt bei Einwirkung von Brom und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung die Bildung anderer Produkte, anscheinend zum Teil durch Ringbildung ein. Nach vorliegendem Verfahren wird dagegen in wässriger Lösung das gewünschte Diamin erhalten, welches zur Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten dienen soll. *Kn. [R. 4303.]*

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonoxiden. (Nr. 216 268. Kl. 12g. Vom 14./10. 1908 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxyanthrachinone mit Halogenanthrachinonen in Gegenwart von Natriumacetat oder anderen geeigneten Salzen schwacher organischer Säuren erhitzt. —

Die Bildung der bisher unbekannten und als Ausgangsmaterial zur Farbstoffdarstellung wertvollen Dianthrachinonoxide war nicht vorauszusehen, da deren Bildung nicht eintritt, wenn man Halogenanthrachinone und Oxyanthrachinone in Gegenwart von Ätzalkalien, auch Katalysatoren, aufeinander einwirken läßt, wie dies analog für die Darstellung von Anthrachinonaryläthern bekannt ist (Pat. 158 531). Die Möglichkeit, Natriumacetat u. dgl. zur Halogenabspaltung zu benutzen, war zweifelhaft, weil Halogenanthrachinone, für sich allein mit Kupfer und Natriumacetat erhitzt, Dianthrachinonyle liefern (Pat. 180 157), deren Bildung man daher auch im vorliegenden Falle hätte erwarten können. *Kn. [R. 4069.]*

Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromanthrachinonsulfosäuren. (Nr. 216 071. Kl. 12o. Vom 21./9. 1907 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromanthrachinonsulfosäuren, darin bestehend, daß man Anthrachinonsulfosäuren in konz. oder anhydridhaltiger Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Halogenüberträgern mit Chlor oder Brom oder den entsprechenden halogenentwickelnden Mitteln behandelt. —

Die Chlorierung von Anthrachrysondisulfosäure durch Einwirkung von Chlor in heißer wässriger Lösung ist bekannt (Pat. 99 078). Dagegen sind nicht hydroxylierte Anthrachinonsulfosäuren noch nicht halogeniert worden. Wesentlich bei dem Verfahren ist die Behandlung mit Halogen in Abwesenheit von Wasser, in dessen Gegenwart eine Abspaltung der Sulfogruppen unter Ersatz durch Halogen eintreten würde. *Kn. [R. 4068.]*

Verfahren zur Darstellung von in der Seitenkette halogensubstituiertem 2-Methylanthrachinon oder dessen kernsubstituierten Derivaten. (Nr. 216 715. Kl. 12o. Vom 9./4. 1905 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von in der Seitenkette halogensubstituiertem 2-Methylanthrachinon oder dessen kernsubstituierten Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben direkt mit Brom unter Druck oder mit Chlor behandelt. —

Das von Fischer (Berl. Berichte 8, 676) aus Methylanthrachinon erhaltene Bromierungsprodukt scheint, soweit sich aus den dortigen Angaben entnehmen läßt, ein im Kern bromiertes 1-Methylanthrachinon zu sein, da es beim Erhitzen mit Kali Methylalizarin liefert. Nach vorliegendem

Verfahren dagegen tritt das Brom in die Seitenkette. Die Produkte dienen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen, sowie der noch nicht bekannten Aldehyde der Anthrachinonreihe.

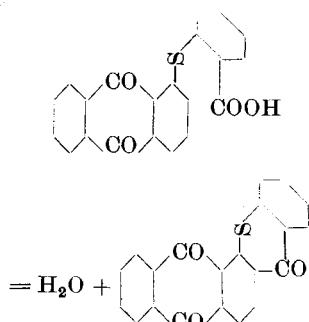
Kn. [R. 4157.]

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Körpern der Anthrachinonreihe. (Nr. 216 480.)

Kl. 12o. Vom 7./4. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Körpern der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Thiosalicylsäure oder ihren Derivaten mit halogensubstituierten Anthrachinonen erhältlichen Körper mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. —

Die Reaktion verläuft beispielsweise nach der Gleichung



Dies war nicht vorauszusehen, weil die α -Thioaryläther der Anthrachinonreihe selbst derart reagieren, daß der Arylrest mit einer Carbonylgruppe des Anthrachinonringes reagiert (Pat. 186 882). Die Produkte sollen zur Farbstoffherstellung benutzt werden.

Kn. [R. 4164.]

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe. (Nr. 216 597. Kl. 12p. Vom 28./8. 1908 ab. Badische Anilin- & Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 212 204 vom 14./5. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Weiterbildung des Verfahrens des Hauptpatentes 212 204, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der acetylierten 1-Amino-2-methylanthrachinone hier die Acetylverbindungen des 1-Aminoanthrachinons selbst oder solche Derivate desselben verwendet, die nicht in 2-Stellung substituiert sind. —

Es werden ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes durch die Erhitzung für sich oder in indifferenten Lösungs- oder Schmelzmitteln Anthrapyridone erhalten.

Kn. [R. 4172.]

Verfahren zur Herstellung von β -Naphthindoxyl. (Nr. 216 639. Kl. 12q. Vom 13./6. 1908 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von β -Naphthindoxyl, darin bestehend, daß man Körper vom Typus



worin R Wasserstoff, Metall oder ein Alkyl oder Aryl bedeutet, mit sauren Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid und Phosphorsäureanhydrid, behandelt. —

¹⁾ Diese Z. 22, 1775 (1909).

Während die Übertragung der Heumannschen Synthese auf fertig gebildetes β -Naphthylglycin zur Herstellung von β -Naphthindoxyl technisch nicht gelingt, wird bei vorliegendem Verfahren glatt Naphthindoxyl erhalten, das beim Behandeln mit Luft in alkalischer Lösung β -Naphthylindigo liefert.

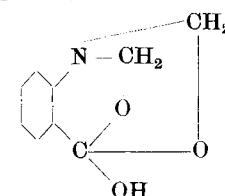
Kn. [R. 4160.]

Verfahren zur Herstellung von Anthranilodiessigsäure und deren Derivaten. (Nr. 216 749. Kl. 12q)

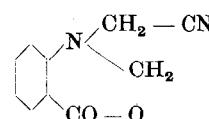
Vom 13./12. 1908 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Anthranilodiessigsäure und deren Derivaten, darin bestehend, daß man Anthranilsäure bzw. deren kernsubstituierte Derivate mit mindestens 2 Mol. Formaldehyd behandelt, auf die erhaltenen Produkte, mit oder ohne intermediäre Darstellung der ω -Sulfomethylverbindungen, 2 Mol. Cyanwasserstoffsäure oder deren Salze einwirken läßt und die so gewonnene α -Dicyandimethylanthranilsäure bzw. deren Kernsubstitutionsprodukte verseift. —

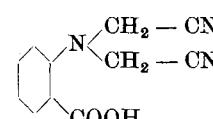
Bisher sind nur Reaktionsprodukte der Anthranilsäure mit Formaldehyd bekannt, bei denen 2 Mol. der Anthranilsäure mit einem Mol. Formaldehyd oder 1 Mol. Anthranilsäure und 1 Mol. Formaldehyd miteinander reagiert haben (Patente 138 393, 155 628, 158 090, 158 346). Nach vorliegendem Verfahren wirken dagegen 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Anthranilsäure ein, und es bildet sich ein Produkt



das durch Einwirkung von 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure ein Nitril



und durch Einwirken eines zweiten Mol. ein Dinitril



liefert, welches sich zu Anthranilodiessigsäure verseifen läßt. In analoger Weise reagieren die Substitutionsprodukte der Anthranilsäure. Das Verfahren ist besonders wertvoll für die Herstellung solcher Derivate der Anthranilodiessigsäure, bei welchen die entsprechenden Derivate der Anthranilsäure mit Halogenessigsäure nicht oder nur schwer reagieren. Die Produkte dienen zur Herstellung von Indigofarbstoffen.

Kn. [R. 4304.]

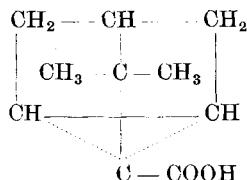
C. Liebermann und K. Truchsäss. Notizen zur Glauko- und Xanthophansäure. (Berl. Berichte 42, 1405—1412. 24./4. 1909. Berlin.)

Analytische Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß der Glaukopfansäure eher die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ als die von Claisen (Liebig's)

Ann. 297, 45) aufgestellte Formel $C_{27}H_{26}O_{12}$ kommt. Von Salzen, bei deren Herstellung eintretende Dissoziation oft Schwierigkeiten machte, wurden untersucht das glaukopphansäure p-Brom- und p-Jodanilin, das Pyridin-, p-Brom- und p-Jodchinolinsalz, ferner das Rubidium- und das Cäsiumsalz. Für die Methylxanthophansäure wird die Formel $C_{23}H_{20}O_{11}$ bei zwei in ihr enthaltenen Methylen aufgestellt. Bei Untersuchung des „Nebenproduktes“ der Äthyl- und Methylxanthophansäure (vgl. Berl. Berichte 39, 2073, 2077) konnte die entalkylierte Verbindung bei der Alkylbestimmung nach Zeisel gefaßt werden, sie erwies sich für beide Verbindungen als identisch und hatte die Formel $C_{16}H_{14}O_5$. Man hat es in den „Nebenprodukten“ mit den neutralen Estern einer zweibasischen Säure zu tun, bei der Verseifung wurde die zugehörige Estersäure isoliert. Das Mol. der Nebenprodukte enthielt 2 Carboxäthyl- oder Carboxymethylgruppen und eine Ketogruppe, von beiden „Nebenprodukten“ wurden die Hydrazone hergestellt. — Kn. [R. 3636.]

J. Bredt und R. May. Neue Methode zur Darstellung der Tricyclencarbonsäure. (Chem.-Ztg. 33, 1265. 4./12. 1909. Aachen.)

Die Tricyclencarbonsäure, der die Konstitution



zuerteilt wird, erhält man in guter Ausbeute aus dem Camphenilnitrit. Von letzterem werden 50 g in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in 250 ccm konz. Schwefelsäure bei 0° eingetragen. Nach erfolgter Lösung gießt man langsam unter abermaligem Rühren auf 750 g Eis. Man erwärmt dann bis zur Lösung und leitet Wasserdampf hindurch, wobei Tricyclencarbonsäure als schneeweisse, krystallinische Masse übergeht. Das Kondensationswasser enthält außer geringen Mengen der Säure noch zwei Lactone vom F. 198 und 137° , über welche später berichtet werden soll.

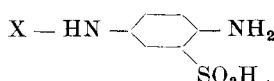
pr. [R. 4193.]

Farbenchemie.

Verfahren zur Herstellung von bordeauxrote bis violettrote Farblacke liefernden Monoazofarbstoffen. (Nr. 215 859. Kl. 22a. Vom 24./12. 1908 ab. [B]. Zusatz zum Patente 210 471 vom 9./7. 1908¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung in dem Verfahren des Hauptpatents 210 471, darin bestehend, daß man an Stelle der dort genannten α -Naphtholsulfosäuren hier die β -Naphtholdisulfosäure 2.3.6 verwendet. —

Die vorliegenden Farbstoffe aus diazierten p-Phenyldiaminomonosulfosäurederivaten



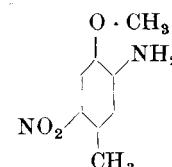
(X —Benzoylrest oder Kernsubstitutionsprodukt des letzteren) sind gegenüber den nach dem Hauptpatent erhaltenen Kombinationen durch bessere Streichfähigkeit und vollkommenere Deckkraft ihrer Stärke ausgezeichnet. Sie haben eine ähnliche bordeauxrote Nuance wie die Farbstoffe des Hauptpatents und sind hervorragend lichtecht.

Kn. [R. 3964.]

Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.

(Nr. 215 371. Kl. 22a. Vom 2./5. 1908 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des Nitroaminokresolmethyläthers folgender Konstitution



mit β -Naphthol bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Substrates kombiniert. —

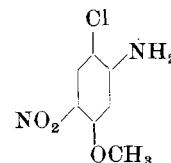
Der Farbstoff kann in der Lackfabrikation benutzt werden. Er zeigt eine leuchtend blaurote Nuance, ist unlöslich in Wasser und Öl und sehr lichtecht.

Kn. [R. 3961.]

Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.

(Nr. 216 417. Kl. 22a. Vom 1./7. 1908 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des Nitrochlor-m-anisidins folgender Konstitution:



mit β -Naphthol bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Substrates kombiniert. —

Der Farbstoff hat eine leuchtend orangefarbene Nuance, ist unlöslich in Wasser und Öl und sehr lichtecht.

Kn. [R. 4059.]

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbindenden Monoazofarbstoffen.

(Nr. 216 812. Kl. 22a. Vom 12./12. 1908 ab. [A]. Zusatz zum Patente 215 264 vom 13./10. 1908¹⁾.)

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents 215 264, darin bestehend, daß man in dem dort beschriebenen Verfahren die Salicylsäure durch o-Kresotin- oder p-Kresotinsäure ersetzt. —

Der Farbstoff unterscheidet sich von dem nach dem Hauptpatent aus diaziertem o-Chlor-p-nitranilin und Salicylsäure erhaltenen durch die wesentlich rötere Nuance der mittels Chrombeize erhaltenen Färbungen auf Wolle. Kn. [R. 4291.]

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbindenden Monoazofarbstoffen.

(Nr. 216 667. Kl. 22a. Vom 12./7. 1908 ab. [By].)

¹⁾ Diese Z. 22, 1425 (1909).

1) Diese Z. 22, 2398 (1909).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe mit 2-Aminoaryl-amino-5-naphthol-7-sulfosäuren oder ihren Substitutionsprodukten kuppelt. —

Während die Monoazofarbstoffe aus 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (franz. Pat. 296 993) nur eine geringe Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzen, liefern die vorliegenden Produkte wertvolle rote, violette bis blaue Färbungen auf Baumwolle.

Kn. [R. 4174.]

Verfahren zur Darstellung von önlöslichen Azokörperfarben. (Nr. 216 698. Kl. 22f. Vom 25./9. 1906 ab. Karl Merz in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von önlöslichen Azokörperfarben, dadurch gekennzeichnet, daß man diazierte Anthranilsäure oder beliebige Kernsubstitutionsprodukte derselben — mit Ausnahme von Sulfoanthranilsäuren — mit 2 . 3-Oxynaphthoësäure kombiniert und zwar in der Weise, daß man die Farbstoffsäure in Gegenwart oder Abwesenheit eines Substrates entweder gleichzeitig in der für den jeweiligen Verwendungszweck bestgeeigneten Form als Metallsalze niederschlägt, oder daß man zunächst die Alkalosalze der Farbstoffsäure bildet und diese mit Metallsalzen umsetzt. —

Die Ölunlöslichkeit der vorliegenden Farbstoffe ist überraschend, weil bisher nur solche Farbstoffe als önlöslich bekannt waren, die eine Sulfogruppe enthalten, und insbesondere auch Kombinationen, welche die Carboxylgruppe enthielten, öllöslich waren. Der Farbton der vorliegenden Produkte ist rot.

Kn. [R. 4162.]

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren Monoazofarbstoffen. (Nr. 216 904. Kl. 22a. Vom 3./4. 1908 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen in saurer Lösung auf 3-Amino-4-kresol oder 3-Amino-2-kresol einwirken läßt. —

Die Farbstoffe aus p-Nitranilin, p-Chloranilin und Dichloranilin sind wasserunlöslich und dienen als Zwischenprodukte zur Farbstofffabrikation. Die Farbstoffe aus den üblichen Aminosulfosäuren und Chloraminosulfosäuren ergeben beim Nachchromieren braune Färbungen.

Kn. [R. 4285.]

Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen. (Nr. 216 642. Kl. 22a. Vom 19./96 1908 ab. [By]. Zusatz zum Patente 214 498. vom 30./5. 1908¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 214 496 geschützten Verfahrens zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man statt der diazierten Aminophenyläther oder ihrer Homologen hier die Diazoverbindungen von ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Derivaten dieser Körper verwendet. —

Die benutzten Ausgangsmaterialien liefern bei der Kombination ihrer Diazoverbindungen neben anderen Komponenten mit 1 . 8-Aminonaphthol-sulfosäuren schwarze Farbstoffe von denselben

wertvollen Farbeigenschaften, jedoch noch klareren und lebhafteren Nuancen als die Produkte nach dem Hauptpatent. Die halogenhaltigen Aminophenyläther werden beispielsweise durch Einwirkung von Nitrochlorbenzol auf Halogenphenole oder -kresole oder von Nitrodichlorbenzol u. dgl. auf Phenole, Kresole usw. und folgende Reduktion der Nitrokörper gewonnen. Eine Anzahl dieser Verbindungen sowie der erhaltenen Farbstoffe sind in der Patentschrift näher beschrieben.

Kn. [R. 4171.]

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen. (Nr. 216 685. Kl. 22a. Vom 1./7. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Tetraazoverbindungen von m- bzw. p-Diaminodiphenylharnstoff oder ihren Homologen mit 1 Mol. m-Phenyldiaminsulfosäure bzw. m-Aminophenolsulfosäure oder ihren Homologen und Analogen und mit 1 Mol. m-Phenyldiamin, m-Toluylendiamin, m-Aminophenol, Resorcin oder deren nicht sulfurierten Derivaten vereinigt. —

Die erhaltenen Farbstoffe sind durch ihre Affinität zur Baumwolle ausgezeichnet und besonders zur Herstellung voller brauner Töne durch Nachbehandeln mit diaziertem p-Nitranilin auf der Faser geeignet. Die Färbungen sind durch ihre Fülle, ihren schönen Gelbstich und ihre vorzügliche Atzbarkeit bei guter Waschechtheit ausgezeichnet.

Kn. [R. 4161.]

Verfahren zur Darstellung von gelben Baumwollfarbstoffen. (Nr. 216 666. Kl. 22a. Vom 19./5. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, daß man Sulfo- oder Carbonsäuren von Aminoazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe, die außer der Aminogruppe keine auxochrome Gruppe enthalten, mit Hilfe von Phosgen, Thiophosgen oder ihren Ersatzprodukten in die symmetrischen Diarylharnstoff- bzw. Diarylthioharnstoffderivate überführt. —

Die Farbstoffe besitzen, obwohl sie keine auxochrome Gruppe mehr enthalten, auffälligerweise bei großer Lichtechnik eine große Farbkraft und gute Affinität zur Baumwollfaser. Sie sind dabei löslicher als die ähnlichen Farbstoffe, die aus 2 Mol. p-Aminobenzolazosalicylsäure durch Vereinigung mittels Phosgen oder Thiophosgen zu den symmetrischen Diphenylharnstoffen oder Diphenylthioharnstoffen erhalten werden (Patent 46 737).

Kn. [R. 4169.]

Verfahren zur Darstellung von Beizenfarbstoffen. (Nr. 216 801. Kl. 22a. Vom 20./2. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Beizenfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von o-Aminophenol- bzw. o-Aminokresolderivaten, welche Nitrogruppen oder Halogen, oder beides, aber keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, mit 2 . 3-Dioxynaphthalin bzw. β , β -Aminonaphtholen oder deren Alkyl- oder Arylderivaten kuppelt. —

Während die Farbstoffe aus o-Aminophenolsulfosäuren und Dioxynaphthalinen wertvolle schwarze Farbstoffe ergeben, die zwar im sauren

¹⁾ Diese Z. 22, 2399 (1909).

Bade ausgefärbt und nachchromiert werden können, aber durch gleichzeitige Ausfärbung und Chromierung größtenteils zerstört werden, lassen sich die vorliegenden Farbstoffe in einem Bade ausfärbten und chromieren und ergeben daher in sehr einfacher Weise wertvolle schwarze Färbungen von hervorragender Echtheit. *Kn.* [R. 4292.]

Ch. Gassmann. I. Über einige Abkömmlinge der Safranine. II. Über eine Bildung von Farbstoffen aus der Reihe der Induline. (Plis cachetés Nr. 937 u. 938. 14./12. 1896. Bericht dazu von E. Nölting; Veröff. d. ind. Ges. Mühl. 79, 84—90.)

I. Während man durch Diazotieren von Safranin und Kuppeln mit β -Naphthol das bekannte Indoinblau erhält, hat Verf., indem er das β -Naphthol durch Salicylsäure und andere o-Oxy-Carbonsäuren der Benzol- und Naphthalinreihe ersetzte, eine größere Zahl von beizenziehenden Saframinazofarbstoffen dargestellt, die chromgebeizte Wolle anfärbten und auch in Verbindung mit Chromacetat für den Woll- und Baumwolldruck geeignet sind.

II. Verf. hat gefunden, daß Anilinschwarz und ähnliche durch Oxydation von aromatischen Aminen der Benzol- und Naphthalinreihe entstehende Farbstoffe durch Erhitzen mit Aminen und Diaminen in Gegenwart ihrer Chlorhydrate indulinartige Farbstoffe liefern. Für das Anilinschwarz war diese Tatsache schon früher durch Nietzki festgestellt worden.

Bucherer. [R. 3931.]

O. Fischer und F. Römer. Notizen über Dimethyl-anilinphthalein und ähnliche basische Phthaleine. (Berl. Berichte 42, 2934—2938. 25./9. 1909. Erlangen.)

Stellt man Dimethylanilinphthalein aus Phthalsäureanhydrid, Dimethylanilin und Chlorzink dar, so erhält man eine schön blaugrüne Schmelze, die durch Wasser farblos wird. Es lag nahe, diese Färbung einer teilweisen Umlagerung der Lactonmodifikation in die chinoide Form, die labile Malachitgrün-o-carbonsäure, zuzuschreiben. Außer durch Chlorzink wird die Färbung auch durch wenig Salz- oder Amiensäure hervorgebracht, sie verschwindet in allen Fällen beim Verdünnen mit Wasser. Beständig sind die Ester, deren Herstellung nach zwei Methoden beschrieben wird. Daß Anilinphthalein (Diaminophthalphenon) in Eisessig Rotviolettfärbung gibt, hat bereits Baeyer erwähnt. Verf. fanden, daß auch alkoholische Chlorzinklösung diese Färbung gibt, auch eine Spur alkoholischer Salzsäure. Durch Kondensation von Guajacol, Phenol, Brenzcatechin und o-Kresol mit p-Dimethylaminobenzophenon-o-carbonsäure wurden die entsprechenden Phthaleine hergestellt.

rn. [R. 3641.]

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Diphenylnaphthylmethanreihe. (Nr. 216 305. Kl. 22b. Vom 22./10. 1908 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Diphenylnaphthylmethanreihe, darin bestehend, daß man 2-Oxy-1-naphthaldehyddisulfosäuren mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. —

Die 2-Oxy-1-naphthaldehyddisulfosäuren werden nach Patent 97 934 bzw. 98 466 erhalten. Die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade und ergeben beim Nachchromieren wesentlich tiefer und sehr echte Färbungen. Die Färbungen auf Wolle sind orangerot bis ziegelrot, die nachchromierten Färbungen rotviolett bis blaustichig rot und rot. *Kn.*

Desgl. (Nr. 216 686. Kl. 22b. Vom 18./11. 1908 ab.

[By]. Zusatz zum vorst. Patente.)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 216 305, Kl. 22b, geschützten Verfahrens zur Darstellung chromierbarer Säurefarbstoffe der Diphenylnaphthylmethanreihe, darin bestehend, daß man anstatt der 2-Oxy-1-naphthaldehyddisulfosäuren hier andere o- oder p-Oxynaphthaldehyddisulfosäuren, -carbonsäuren oder -sulfocarbonsäuren mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. —

Das Verfahren ist die nicht vorauszusehende Verallgemeinerung desjenigen nach dem Hauptpatent, bei welchem von 2-Oxy-1-naphthaldehyddisulfosäure ausgegangen wird. Die Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade und liefern durch Nachchromieren wertvolle echte Nuancen. Die Färbungen sind rot bis rotviolett. *Kn.* [R. 4166.]

Desgl. (Nr. 216 924. Kl. 22b. Vom 29./11. 1908 ab.

[By]. Zusatz zum vorst. Patente.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 216 305 sowie des Patents 216 686 zur Darstellung nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, daß man anstatt der dort benutzten Oxynaphthaldehydsulfosäuren oder -carbonsäuren hier Aldehydoxybenzoësäuren oder ihre Abkömmlinge mit Oxycarbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. —

Die Produkte entsprechen in ihren Eigenschaften denen des Hauptpatentes und des Zusatzpatents 216 686 und ergeben beim Chromieren rotviolette bis blaue Färbungen. *Kn.* [R. 4299.]

E. Grandmougin und A. Lang. Beitrag zur Kenntnis der Flaveosine. (Berl. Berichte 42, 4014—4019. 6./11. 1909.)

Der den Höchster Farbwerken patentierte Farbstoff Flaveosin (D. R. P. 49 850) ist eine Tetraäthyldiaminoacridylbenzoësäure. Verff. stellten ihn dar durch Kondensation von Monoacetyl-diäthyl-m-phenylen-diamin mit Phthalsäureanhydrid und Kochen des erhaltenen Phthaleins mit Salzsäure; sie beschrieben das Pikrat, Chlorhydrat, Chlorzinkdoppelsalz, Quecksilberdoppelsalz und Chloroplatinat des Farbstoffs. Die Gegenwart einer Carboxylgruppe wurde durch Veresterung nachgewiesen. Auch der entsprechende Tetramethylfarbstoff wurde dargestellt, aus dem durch Bromieren in Eisessiglösung das Tetrabromtetramethylflav eosin erhalten wurde. Dessen Ester gab mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol das Acridiniummethysulfatderivat. Als Nebenprodukte bei der Flaveosindarstellung werden leicht Phthalanlderivate erhalten, beschrieben werden das Dimethyl- und das Diäthyl-m-amino- und das Diäthyl-p-amino-phthalanil. *rn.* [R. 3891.]

E. Grandmougin und A. Lang. Zur Kenntnis amidiert Phenylauramine und Rheonine. (Berl. Berichte 42, 3631—3635. 23./10. 1909.) Malmerspach i. E. und Martigny, Wallis.

Verff. beschreiben die Herstellung von m-Aminophenyl-, Dimethyl-m-aminophenyl-, m-Aminotolyl-, Dimethyl- und Diäthyl-p-aminotolylauramin aus Auramin und m-Phenyldiamin, Dimethyl-m-phenyldiamin, m-Toluylendiamin, Dimethyl- und Diäthyl-p-phenyldiamin. Nach den Angaben der Patentschrift 82 989 soll bei der Kondensation von m-Phenyldiamin mit Michler-schem Keton unter Zusatz von Chlorzink bei 200° zunächst ein m-amidiertes Auramin entstehen, welches hierauf in ein Acridinderivat (Rheonin) übergeht. Nach den Verff. verläuft die Reaktion keineswegs glatt, es scheinen noch andere, nicht näher aufgeklärte Reaktionen einzutreten. Außerdem wird ein großer Teil der m-amidierten Auramine, die sehr säureempfindlich sind, in ihre Komponenten Keton und Diamin gespalten. Phenylauramin und p-amidierte Phenylauramine zeigen beim Erhitzen mit Chlorzink keine Acridinbildung. Beim Kondensieren von Michler-schem Keton mit m-Phenyldiamin und salzaurem m-Phenyldiamin gemäß D. R. P. 82 989 konnte aus dem entsprechenden Rheonin ein krystallisiertes Produkt nicht erhalten werden, dagegen konnte aus dem Dimethyl-m-aminophenylauramin das 2 . 7 . 13-Hexamethylamino-9-phenylacridin (Hexamethylrheonin) erhalten werden.

rn. [R. 3887.]

Br. Lampe. Über 1.5- und 1.8-Anthradiol (Rufol und Chrysazol). (Berl. Berichte 42, 1413—1418. 24./4. 1909. Berlin.)

Die beiden, von Liebermann und Liebermann und Boeck (Berl. Berichte 12, 182 und 11, 1613) dargestellten Dioxyanthracene wurden aus den Salzen der 1.5- und 1.8-Anthrachinon-disulfosäure durch Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub und Verschmelzen der erhaltenen Anthracendsulfosäuren gewonnen. Durch Oxydation von Diacetylrufol mit Chromsäure und Verseifung wurde Anthrarufin erhalten. Außer den Diacetylverbindungen der 1.5- und 1.8-Verbindung wurden noch hergestellt die Dimethyl- und Diäthyläther durch Behandeln der Lösungen der Dioxyanthracene in den betreffenden Alkoholen mit Salzsäuregas und die Dibromprodukte der 1.5-Anthradioläther. Außerdem werden beschrieben 1.5- und 1.8-Anthracendsulfonchlorid und -disulfonamid und 1.5- und 1.8-Anthracendsulfanilid.

rn. [R. 3637.]

Verfahren zur Darstellung von bordeauxfarbenen bis violetten Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 216 668. Kl. 22b. Vom 8./10. 1908 ab. [By]. Zusatz zum Patente 162 824 vom 30./10. 1903¹⁾.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von bordeauxfarbenen bis violetten Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man p-Aminoalkoxyanthracinone mit Halogenanthracinonen bzw. Halogenalkoxyanthracinone mit Aminoanthracinonen gemäß dem Verfahren des

Patentes 162 824 unter Zusatz von Kontaktsubstanzen erwärmt. —

Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle in schönen echten bordeauxfarbenen bis violetten Nuancen, wie sie bisher in dieser Gruppe nicht bekannt waren.

Kn. [R. 4165.]

Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen. (Nr. 216 773. Kl. 22b. Vom 8./12. 1908 ab. [By]. Zusatz zum Patente 195 139 vom 5./3. 1907¹⁾.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen gemäß des Verfahrens des Patents 195 139, darin bestehend, daß man 1.4-Dihalogenanthrachinonsulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer bzw. Kupferverbindungen mit primären und sekundären Alkylaminen behandelt. —

Während in Abwesenheit von Kupfer mittels Ammoniak und Aminen bordeauxrote Farbstoffe entstehen (Patent 206 645), werden nach vorliegendem Verfahren sehr schöne klare blaue Farbstoffe erhalten, in denen wahrscheinlich die Substitution der Halogene einen anderen Verlauf nimmt.

Kn. [R. 4293.]

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der Anthracenreihe. (Nr. 216 891. Kl. 22b. Vom 13./12. 1908 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Indanthrenblau mit milde sulfierenden Mitteln, zweckmäßig in Gegenwart von Borsäure, behandelt. —

Während bei energischer Sulfonierung des Indanthrenblaus (Patent 129 847) eine wasserlösliche Sulfosäure erhalten wird, welche die tierische Faser in echten blaugrünen Tönen anfärbt und wahrscheinlich eine Disulfosäure ist, ergibt das vorliegende Verfahren eine schwer lösliche Indanthrenmonosulfosäure, welche besonders gleichmäßige, kräftige und leuchtend blaue Färbungen liefert. Das Produkt gibt mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine prachtvoll kornblumenblaue Küpe.

Kn. [R. 4297.]

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracinonderivaten. (Nr. 216 980. Kl. 22b. Vom 27./5. 1908 ab. [By]. Zusatz zum Patente 210 019 vom 1./5. 1908.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch das Patent 210 019 bzw. dessen Zusatz 212 436 geschützten Verfahrens zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracinonderivaten, darin bestehend, daß man statt der dort benutzten Bernsteinsäure bzw. deren Anhydrid oder deren in der Carboxylgruppe durch ein leicht reagierendes Atom oder Radikal substituierten Derivate hier andere zweibasische Säuren bzw. deren entsprechende Derivate mit Aminoanthracinonen bzw. ihren Derivaten kondensiert. —

Als zweibasische Säuren und deren Derivate kommen beispielsweise Malonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Diglykolsäure, Weinsäure, Camphersäure, Phthalsäureanhydrid, Methylencitronensäurechlorid in Betracht, von denen je ein Molekül sich mit zwei Molekülen Aminoanthracinon kondensiert. Die erhaltenen Küpenfarbstoffe färben Baumwolle gelb bis braunrot.

Kn. [R. 4284.]

1) Diese Z. 19, 68 (1906).

1) Diese Z. 21, 844 (1908).

Verfahren zur Darstellung neuer Leukokörper aus Farbstoffen der Gallocyaninreihe. (Nr. 216 925. Kl. 22c. Vom 22.5. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 200 016 vom 1./3. 1907¹⁾.)

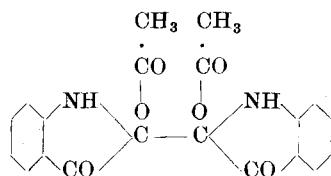
Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 200 016 geschützten Verfahrens zur Darstellung neuer Leukokörper aus Farbstoffen der Gallocyaninreihe, darin bestehend, daß man die Farbstoffe anstatt mit Glycerin als Lösungsmittel hier mit anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln auf Temperaturen über 100° erhitzt, wobei das Erhitzen des gewöhnlichen Gallocyanins mit Wasser über 100° ausgenommen ist.

Kn. [R. 4200.]

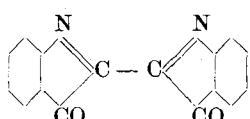
Verfahren zur Darstellung von Dehydroindigo, dessen Homologen und Substitutionsprodukten. (Nr. 216 889. Kl. 12p. Vom 4./8. 1908 ab. Dr. Ludwig Kalb in München.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dehydroindigo, dessen Homologen und Substitutionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Ausschluß von Wasser entweder Indigo, die Homologen oder Substitutionsprodukte desselben in Gegenwart indifferenter Suspensions- oder Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer geringen Menge einer wasserfreien Säure und eines Trockenmittels, mit Oxydationsmitteln, wie Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd oder Permanaganaten bzw. bei Gegenwart indifferenter Suspensions- oder Lösungsmittel mit Chlor oder Brom unter Zusatz halogenwasserstoffsaurebindender Mittel behandelt oder Dehydroindigosalze, gegebenenfalls ohne besondere Abscheidung, mit indifferenten Lösungsmitteln, mit oder ohne Zusatz säurebindender Mittel erwärmt. —

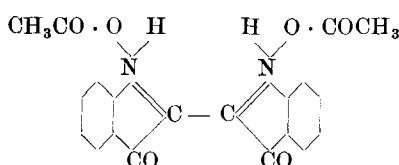
Während die Oxydation von Indigo bei Gegenwart von Wasser zu einer Sprengung des Moleküls führt und das bei Abwesenheit von Wasser durch Oxydation von Indigo in EisessigSuspension erhaltenen sog. Oxyacetoindigotin



noch nicht hat auf seine Grundsubstanz zurückgeführt werden können, erhält man bei vorliegendem Verfahren diese Grundsubstanz, Dehydroindigo



Das Oxyacetoindigotin hat sich als ein Salz dieses Körpers erwiesen und dürfte daher richtiger die Formel



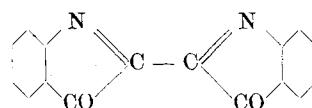
¹⁾ Diese Z. 21, 2048 (1908).

haben. Der Dehydroindigo und seine Derivate sollen in der Farbentechnik verwendet werden.

Kn. [R. 4275.]

L. Kalb. Über Dehydroindigo, ein neues Oxydationsprodukt des Indigos. I. (Berl. Berichte 42, 3642—3652. 23./10. 1909. München.)

Der Dehydroindigo



entsteht durch Behandlung von Indigo mit Bleidioxyd in indifferenten Mitteln. Er ist eine äußerst reaktionsfähige Verbindung von chinonähnlichem Charakter, löslich in indifferenten Mitteln und zeigt große Neigung, wieder in Indigo überzugehen. Leicht oxydierbare Stoffe oxydieren er unter Indigobildung. Bei der Oxydation entsteht Isatin, doch scheint die Reaktion nicht so glatt zu verlaufen, daß man ohne eingehendere Versuche sagen könnte, der Weg vom Indigo zum Isatin führe immer über Dehydroindigo. Versetzt man indifference Lösungen von Dehydroindigo mit wasserfreien Säuren, so erhält man unter Verschwinden der gelbroten Farbe helle Krystallisationen, salzartige Additionsprodukte je zweier Säuremoleküle an Dehydroindigo. Dehydroindigo bildet sich auch, wenn man die durch Behandeln von Indigo in indifferenten Mitteln mit Chlor oder Brom entstehenden Derivate mit reaktionsfähigem Halogen mit säurebindenden Substanzen behandelt. Außer wasserfreien Säuren addiert Dehydroindigo auch andere hydroxylhaltige Körper, wie Äthyl- und Methylalkohol, Phenol, ferner Alkalabisulfit.

rn. [R. 3889.]

L. Kalb. Über Dehydroindigo. II. Dehydroindigo-bisulfite und ein neues Verfahren zur Erzeugung von Indigofärbungen. (Berl. Berichte 42, 3653—3664. 23./10. 1909. München.)

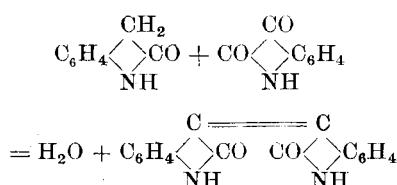
Die Neigung des Dehydroindigos, Alkalabisulfit zu addieren, ist so stark ausgeprägt, daß ihr gegenüber sein Oxydationsvermögen ganz in den Hintergrund tritt. Die Natriumbisulfitverbindung bildet sich sowohl direkt aus Dehydroindigo und wässriger Bisulfitlösung, als auch aus Dehydroindigosalzen durch doppelte Umsetzung mit neutralem Sulfit. Das Verhalten der Bisulfitverbindung gegen Alkalien, alkalische Reduktionsmittel und Säure, sowie bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wird beschrieben. Aus 5,5'-Dibromdehydroindigo und Natriumbisulfit entsteht die bromierte Bisulfitverbindung nur zu etwa 50% der Theorie, während im übrigen Reduktion zum Farbstoff stattfindet. Besser und einfacher lassen sich halogenierte Dehydroindigobisulfite durch Einführung von Halogen in die fertige, unsubstituierte Verbindung herstellen. Die Dehydroindigobisulfite färben sich bei starker Belichtung grün, schließlich blau, indem sie unter Farbstoffbildung zersetzt werden. Diese Lichtempfindlichkeit, die bei der einfachen Verbindung nur schwach ist, sich beim Dibrom- und Tetrachlorerivat steigert und beim Tetra-bromerivat ihren Höhepunkt erreicht, läßt sich zur Herstellung echter Indigofärbungen auf Gewebe oder Papier anwenden, wozu auch die Zersetzung der Dehydroindigobisulfite durch Säuren

und Alkalien eventuell unter Zusatz von Reduktionsmitteln, benutzt werden können.

rn. [R. 3890.]

A. Wahl und P. Bagard. Über ein neues Isomeres des Indigotins. (Bll. Soc. chim. 4, 5—6, 1039 bis 1043. 20./10.—5./11. 1909.)

Durch Kondensation von Oxindol mit Isatin mittels Eisessig und Salzsäure im Sinne der Gleichung



entsteht das von den Verff. als Isoindigotin bezeichnete Isomere des Indigotins. Es krystallisiert aus Essigsäure in kleinen braunroten Krystallen, aus Methylalkohol in schönen flachen granatroten Nadeln mit gelblichem Reflex. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure in der Kälte, mehr in der Wärme, diese Lösungen sind orangebraun mit einem Stich ins Rote gefärbt. Von alkalischen Reduktionsmitteln wird das Isoindigotin nicht angegriffen, es bleibt z. B. ungelöst in einer alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit und unterscheidet sich darin von Indigo und Indirubin. Die Lösung in Essigsäure wird von Zinkstaub entfärbt.

rn. [R. 4038.]

E. Grandmougin und Ed. Dessoulavy. Zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo. (Berl. Berichte 42, 3636—3641. 23./10. 1909. Malmerspach i. E. und Neuenburg [Schweiz].)

Seit längerer Zeit ist es bekannt, daß Indigo beim Kochen mit z. B. Anilin verändert wird. Wird hierbei als Kondensationsmittel salzaures Anilin verwendet, so geht der Indigo unter Reduktion rasch in Lösung. Bei Benutzung von Borsäure erhält man prachtvoll krystallisierte Körper von indigoähnlichem Charakter, die sich z. B. aus Indigo und Anilin nach der Gleichung bilden:



Gegen Alkali sind die Bisarylimide des Indigo äußerst beständig, durch Säuren tritt eine Umlagerung ein, die aus dem tiefgefärbten schwach basischen Indigoderivate eine fast farblose Base ergibt, wahrscheinlich eine komplizierte Chindolin-(Indolinbase). Bei der Oxydation mit Chromsäure werden die Kondensationsprodukte glatt in Isatin übergeführt, mit Salpetersäure erhält man prachtvoll krystallisierte tiefrote Körper, die beim Behandeln mit alkoholischem Kali die ursprüngliche Substanz teilweise regenerieren. Ähnliche Körper scheinen auch mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung zu entstehen. Durch Reduktion werden die Bisarylimide des Indigo in Leukoprodukte übergeführt, die in Alkali unlöslich und daher färberisch nicht zu verwerten sind.

rn. [R. 3888.]

E. Grandmougin. Nachtrag zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo. (Berl. Berichte 42, 4218. 6./11. 1909.)

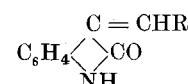
Zur Charakterisierung des 7.7'-Dimethylindigo (o-Toluolindigo) kann das spektroskopische Ver-

halten nach Formanek dienen. Die violettblaue Lösung des Dimethylindigo in Xylool zeigt in entsprechender Verdünnung einen verhältnismäßig scharfen Streifen mit einem nach rechts verzogenen Schatten, der bei stärkerer Verdünnung mit Xylool verschwindet. In der verdünnten Lösung wurde der Absorptionsstreifen zu $\lambda = 603,8$ bestimmt, der von Indigo in Xylool liegt bei $\lambda = 591,4$.

rn. [R. 3894.]

A. Wahl und P. Bagard. Die Isoindogenide. (Rev. mat. col. 13, 314—316. 1./11. 1909.)

Durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Oxindol wurden Isoindogenide der allgemeinen Formel



dargestellt und zwar unter Verwendung von Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal. Die Körper sind deutlich gefärbt, Verwendung substituierter Benzaldehyde (p-Dimethylamino-, o-, m- und p-Oxybenzaldehyd, Vanillin, 2.4- und 3.4-Dioxybenzaldehyd) führt zu Farbstoffen. So färbt das p-Dimethylaminobenzylidenoxindol Wolle und Seide gelb, das Isoindogenid des Protocatechualdehyds färbt infolge zweier orthoständiger Hydroxylgruppen Metallbeizen und zwar auf Tonerde gelb, Eisenoxyd grünlichbraun, Chrom-, Thallium-, Zirkonium- und Yttriumoxyd gelblichbraun und Titan orange. In den anderen hydroxylhaltigen Produkten übt Zahl und Stellung der Hydroxyle keinen großen Einfluß auf die Farbe aus.

rn. [R. 4033.]

II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung.

R. F. Bacon und V. Q. Gana. Die ökonomischen Möglichkeiten der Mangrovesumpfe auf den Philippinen. (Philipp. Journal 4, 205—210. 1909.)

In Anbetracht der ständig wachsenden Bedeutung, die den Mangrovegerbstoffen auf dem amerikanischen Markte zukommt, haben die Vff. die auf den Philippinen heimischen Mangrovespezies eingehend analysiert. Es zeigte sich ein Ansteigen des Tanningehaltes, je näher der Standort dem Äquator war. Den höchsten Gehalt wies Brugiera gymnorhiza Lam auf (24—28,2%), den niedrigsten Br. parviflora (8,8—14,9%). Die Fundorte der Mangrove und ihre schätzungsweise Ergiebigkeit werden angegeben.

Sf. [R. 3909.]

J. v. Schroeder. Über die Adsorption in Lösungen. (Collegium 380 u. 384, 379—382 u. 385—389. 6. u. 13./11. 1909.)

Verf. bringt eine Zusammenfassung der erst in neuerer Zeit namentlich von Freunden fest umrissenen Theorie der Adsorption, deren Erscheinungen überall da von Wichtigkeit sind, wo große Oberflächen wirksam sind, wie z. B. in der Gerberei. Haben nämlich im Innern einer wässerigen Lösung alle Teile nach einer bestimmten Zeit dieselbe Zusammensetzung (d. h. Konzentration), so zeigen

diejenigen Schichten derselben, die mit Luft oder den Gefäßwänden in Berührung sind, also ihre Grenzflächenschichten, eine andere Konzentration. Jede Konzentrationsänderung nun, die durch Grenzflächeneinflüsse hervorgerufen wird, bezeichnet man als Adsorption. Wie an der Hand der Phasenregel nachgewiesen wird, ist für die Berechnung der bei der Adsorption in Frage kommenden Größen die Menge der Adsorbentien ganz unwesentlich, vielmehr kommt es darauf an, das Konzentrationsverhältnis in der Grenzflächenschicht zu den anderen Teilen der Lösung zu bestimmen. Da nun die Oberfläche, z. B. einer gewissen Menge Kohlepulver nicht gefunden werden kann, so ist eine Berechnung der Grenzflächenkonzentration nur unter der Annahme möglich, daß die Oberfläche des Kohlepulvers seiner Masse oder auch seinem Gewichte proportional ist. Bezeichnet man die absorbierte Menge als x , die zugeführte Menge des Kohlepulvers als m , so gibt m einen Ausdruck, dessen Verhältnis zu den Konzentrationen c der Lösung graphisch dargestellt werden kann. Die Kurve zeigt, daß $\frac{x}{m}$ bei kleinem c schneller wächst als c , während es schließlich bei größeren c -Werten nur noch langsam zunimmt. Mathematisch läßt sich die Erscheinung durch die Gleichung

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

ausdrücken, in der a und $\frac{1}{n}$ konstante Größen sind, die vom Adsorbens, vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoffe abhängen. Die Adsorption muß als eine rein physikalische Erscheinung angesehen werden, wohingegen eine Deutung auf chemischem Wege großen Schwierigkeiten begegnet. Zweifellos spielt die Adsorption auch in der Färberei und Gerberei eine wichtige Rolle. Die Aufnahme des Farbstoffes durch Wolle, Baumwolle und Seide entspricht nach Untersuchungen von Georgievicz, Appleyard, Freundlich u. a. genau den bekannten Adsorptionserscheinungen, und speziell für das Gebiet der Gerberei ist es Verf. gelungen, nachzuweisen, daß bei der Aufnahme von Tannin durch Hautpulver ähnliche Verhältnisse wie bei der Adsorption obwalten, wenn auch hierbei infolge der kolloiden Natur von Gerbstoff und Haut die Vorgänge verwickelter werden.

Rbg. [R. 4077.]

F. P. Veilch. Lederanalysen.. (J. des Verbandes amerikanischer Lederchemiker 4, 272—277.) Verf. berichtet über die Analyse zweier vom Komitee überlassener Lederproben; im allgemeinen stimmt er den vom Verband aufgestellten Analysenmethoden zu, doch empfiehlt er einige Abänderungen und Zusätze. Unter genauer Beschreibung der Extraktion des Leders hält er es zur Erreichung übereinstimmender Resultate für äußerst wichtig, auf einen bestimmten Gang der Extraktion zu achten. Die Beobachtung, daß bei Verwendung von neutralem Bleiacetat als Klärmittel vor den Glucosebestimmungen deren Resultate höher ausfallen, als wenn, wie bisher, basisches Acetat benutzt wird, hat

er bestätigt gefunden. Für die Bestimmung der Feuchtigkeit genügt, auch wenn das Leder, wie die Probe 2, wasserhaltiges Magnesiumsulfat enthält, fünfzehnständiges Trocknen bei 98°. Zur vollständigen Reduzierung der Allihn-Fehlingschen Kupferlösung bei der Glucosebestimmung ist ein Kochen bei bedecktem Gefäß von 2 Minuten ausreichend. Zur Frage der Brauchbarkeit von Methylorange, Cochenille und Carminssäure als Indikatoren bei der Stickstoffbestimmung liegen keine Arbeiten vor; Verf. hält Methylorange für immer anwendbar; Hellon empfiehlt, Rupps Methylrot in die Reihe dieser Indikatoren aufzunehmen; im allgemeinen ist bei der Analyse derjenige Indicator zu benutzen, der bei Einstellung des Alkalis Verwendung fand. Rbg. [R. 4182.]

G. Wolf. Über die Herstellung von künstlichem Leder. (Österr. Woll.- u. Lein.-Ind. 29, 1326, 1909.)

Als Ausgangsprodukte für die Gewinnung von Kunstdleder kamen in erster Zeit nur Gewebe in Betracht, die durch Bestreichung mit Kautschuk, Guttapercha, Celluloid, Viscose usw. leicht in einen Stoff umgewandelt werden können, bei dem die Gewebestruktur nicht mehr sichtbar ist. Das Verfahren wurde dann dadurch verbessert, daß die Gewebe vor ihrer Behandlung aufgerauht wurden, um ein besseres Haften der Lösungen zu erzielen. Neuerdings herrscht bei der Herstellung von Lederersatzstoffen das Bestreben vor, die Anwendung von Geweben zu vermeiden und diese durch Faserbahnen (Vliese) zu ersetzen. Da solche Vliese keinen zusammenhängenden Stoff bilden, so können sie nicht mit dem für Gewebe bekannten Verfahren bearbeitet werden. Das Ziel richtet sich darauf, nicht nur eine Imprägnierung, sondern auch eine Bindung der einzelnen Fasern untereinander zu ermöglichen. Man bestrebt sich, mit der Verdunstung des Lösungsmittels gleichzeitig eine Pressung der Fasermasse vorzunehmen. Eine Verbesserung des Verfahrens wurde dadurch geschaffen, daß abwechselnd Schichten von Fasermaterial und Klebstoff aufgebracht und zusammengepreßt wurden, und daß das nachträgliche Walzen des Bindemittels bei Anwendung von Wärme und Feuchtigkeit vorgenommen wurde. Der Verf. geht näher auf die Methoden von Stirling und Karlé ein. Bei diesem Verfahren tritt eine Bindung der Fasern erst dann ein, wenn das Lösungsmittel der Imprägniermasse verdunstet ist. Das Ausfällen des Bindemittels ist zuerst von Rudolf Weeber in Wien in Vorschlag gebracht worden und bewirkt eine Reihe wesentlicher technischer Erfolge. Balata, Kautschuk, Guttapercha haften nach ihrer Ausfällung sogleich auf allen Fasern fest, die Imprägnierung ist eine vollständige, ein Verfilzen tritt nicht ein, es entsteht ein dem Naturleder sehr ähnliches Produkt, das die Eigenschaft der Spaltbarkeit, parallel zur Oberfläche, nicht besitzt. Die Fabrikate sollen sich durch große Schmiegsamkeit, Dehnbarkeit und Festigkeit auszeichnen und einen sehr brauchbaren Ersatz des Naturleders für viele Zwecke darbieten.

Massot. [R. 3944.]