

preturschule, ein zweistöckiger Hochbau mit Fabrikscheds und 2270 qm überbauter Fläche gilt als die erste und besteingerichtete Anstalt ihrer Art. Neben den Laboratorien liegen die Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Appretur und Druckerei mit allen wichtigen Apparaten und Maschinen in normalen Arbeitsbreiten.

Zurzeit erteilen 20 Lehrkräfte und 11 Meister den Unterricht an insgesamt etwa 380 Schüler und

Schülerinnen. Reichliche Mittel gestatten fortlaufend die Auswechslung veralteter Maschinen gegen die neuesten Errungenschaften, wodurch die Schuleinrichtungen stets auf der Höhe der Zeit gehalten werden.

Die Apparaturen und Sammlungen gewährten ein äußerst vielseitiges Interesse.

Ein gemeinsames Abendessen beschloß die Wanderversammlung. *Dr. Gartenschläger.* [V. 41.]

Referate.

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

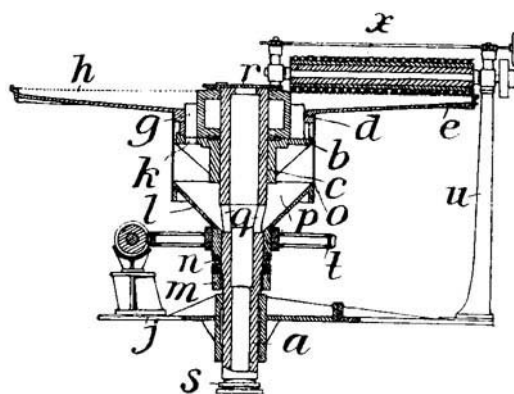
Franz Fikentscher, Zwickau i. S. Verl. zur Vermeidung der durch Kohlenoxyd verursachten Störungen bei Rauchgasprüfern, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt und die so gebildete Kohlensäure zusammen mit der bereits vorhandenen im Prüfer zur Wirkung gebracht wird. —

Da es auf das Maßergebnis hier nicht ankommt — eine eigentliche Ablesung findet nicht statt, sondern der Apparat wird auf den wirtschaftlich günstigsten Kohlensäuregehalt eingestellt — so leistet dieses Verfahren wertvolle Dienste; denn da bisher nur die Summe Luft + Kohlenoxyd vom Rauchgasprüfer angezeigt wurde, so bewirkte Luftmangel durch die hierdurch eintretende Kohlenoxydbildung unter Umständen dieselbe Stellung des Prüfers wie Luftüberschuß; dieser Uebelstand wird beseitigt, weil das Verfahren die Ermittlung der wirklich vorhandenen Luftmenge durch Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, z. B. mittels Chromsäurelösung, gestattet. (D. R. P.-Ann. F. 32689. Kl. 42/1. Eing. 8. 7. 1911. Ausg. 9. 4. 1912.) *H.-K.* [R. 1766.]

Richard Kramer, Berlin-Halensee. 1. Rottieren des Planfilter zum Entwässern von Materialien beliebiger Art, bestehend aus einer unter einer Aufgabe- und Abnahmevorrichtung für das zu entwässernde Gut sowie unter einer Reinigungsvorrichtung für den Filterbelag umlaufenden Filterschale mit radial nach innen abfallenden, durch Filterstoff abgedeckten Rinnen, die mit einer die drehbare Lagerung der Filterschale vermittelnden, an eine Pumpe angeschlossenen Hohl säule in Verbindung stehen, gekennzeichnet durch folgende Einrichtung: die Nabe d der Filterschale e ist unterhalb jeder der Rinnen mit senkrechten Abflußöffnungen g ausgestattet und wird durch einen an der hohlen Säule a starr befestigten Teller b gestützt, der mit Ausnahme seines unterhalb der Aufgabe- und Abnahme- sowie der Reinigungsvorrichtung liegenden Teiles mit Löchern k versehen ist; diese Löcher k vermitteln mit einer ringsum geschlossenen, am unteren Ende trichterförmigen Abflußkammer p die Verbindung zwischen den Rinnen und der unter Saugwirkung stehenden Hohlwelle n.

2. Rotierendes Planfilter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an der Nabe d der Filterschale e ein den Teller b umschließender Mantel o befestigt ist, der am unteren Ende in einen Trichter l übergeht, dessen für den Antrieb der

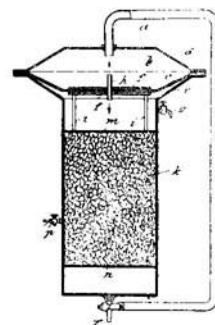
Schale eingerichtete Nabe um die Hohl säule a unterhalb der darin vorgesehenen Abflußöffner q drehbar angeordnet ist und sich zur Regelung der Reibung der Schale e auf dem Teller b auf ein



durch eine Mutter m im Höhenginne einstellbares Kugellager n stützt. — (D. R. P. 245 836. Kl. 12/d. Vom 20./9. 1910 ab. Ausg. 19./4. 1912.)

aj. [R. 1769.]

Hermann Hammelrath, Köln-Lindenthal. 1. Filter zum Reinigen von Flüssigkeiten mittels elastischen Filtermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen die Eintrittsstelle der Flüssigkeit und des Filtermaterials k eine verschiebbare oder nachgiebige Platte (Membran c) mit Durchflußöffnungen h in der Weise eingeschaltet ist, daß ein Druckunterschied zu beiden Seiten der Platte c eine Verschiebung dieser c und damit eine Änderung der Dichte und der Durchlaßgeschwindigkeit des Filtermaterials k bewirkt, so daß auch bei veränderlichem Einlaßdruck der Flüssigkeit innerhalb gewisser Grenzen ein gleichmäßiges Abfließen des Filtrates stattfindet.



2. Filter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Filtermantel e und der Abschlußkappe d eine elastische Membran c eingespannt ist, die mit Durchgangsrohren h und durchbrochenen Armierungsplatten f versehen ist und mittels Stützen i oder durchbrochener Stützringe auf eine die Oberfläche der Filtermasse abdeckende perforierte Platte m einwirkt.

3. Filter nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Summe der Querschnitte aller Durchlaßöffnungen der oberen, verschiebbaren perforierten Abdeckplatte m der Filtermasse k größer bemessen ist als die der unteren festen, ebenfalls perforierten Stützplatte n, so daß die zwischen beiden Platten m, n gestaute Flüssigkeit nach Abschluß der Zu- und Abflußhähne in an sich bekannter Weise ein Auflockern der Filtermasse k und ein Verdrängen der in der Filtermasse zurückgebliebenen Verunreinigungen nach der verschiebbaren Platte n hin bewirkt, zu dem Zwecke, die Bildung der bekannten Filterhaut zu fördern und auch zeitweise eine Abführung der Verunreinigungen durch einen über der Filtermasse angeordneten Hahn o zu ermöglichen. — (D. R. P. 245 891. Kl. 12d. Vom 26./10. 1911 ab. Ausgeg. 20./4. 1912.)
aj. [R. 1771.]

H. W. Clark und George O. Adams. Kohlenstoff in Abwässern und Abwasserreinigung. (J. Ind. Eng. Chem. 3. 738 [1911]. Boston.) Vff. berichten über zehnjährige Erfahrungen in der Lawrence Versuchsanstalt über die Rolle des Kohlenstoffes und kohlenstoffhaltiger Verbindungen in der Abwasserfrage. In verschiedenen Kapiteln werden besprochen die Beziehungen zwischen Kohlenstoffgehalt und Glühverlust, zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt, zwischen Kohlenstoffgehalt, Glühverlust und Fettgehalt, zwischen Kohlenstoffgehalt und Glühverlust im Filtersand, zwischen Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffverbrauch, zwischen der Aufspeicherung von Kohlenstoff und Stickstoff in den Filtern und schließlich die Zusammensetzung der organischen Substanz in Sandfiltern und der Einfluß des Kohlenstoffgehalts auf die Nitrifikation. In Abwässern betrug der Kohlenstoffgehalt das Fünfeinhalbfache des organischen und das Dreieinhalbfache des Gesamtstickstoffes, in Abwässern von Wollwäschereien und Papiermühlen das Einundzwanzigfache bzw. das Vierzehneinhalbfache des organischen Stickstoffes, in Oberflächen- und Grundwässern das Sechzehn- bis Zwanzigfache des Gesamtstickstoffes. In manchen Abwasserschlämmen war die Hälfte der organischen Substanz „Fett“. Etwa 35% des Gesamtkohlenstoffes bei frischem Schlamm und 25% bei Faulschlamm war „Fett“-kohlenstoff. Die Arbeit enthält zahlreiche Analyisentabellen.

Flury. [R. 1594.]

Friedrich Wilhelm Lang, Hamburg-Fuhlsbüttel. Rotierende Berieselungsvorrichtung für Oxydationsbeete, bestehend aus einem oder mehreren durch den Druck des ausfließenden Wassers in Drehung versetzten Berieselungsröhren, dadurch gekennzeichnet, daß diese Röhre durch eine wagerechte Scheidewand in 2 Abteilungen geteilt sind, von denen die untere die gewöhnliche Wasserzuflußmenge aufnehmende Abteilung die in bekannter Weise sich auf einer Rohrseite befindlichen Ausflußöffnungen aufweist, während die obere Abteilung gleichmäßig nach allen Seiten hin verteilte Öffnungen besitzt, durch welche das bei größerer Zuflußmenge über einen in der Drehsäule angeordneten Überfall in die obere Abteilung eintretende Wasser abfließen kann, ohne eine Reaktion auf die Drehbewegung der Berieselungsvorrichtung auszuüben. —

Bei der so eingerichteten Berieselungsvorrichtung für Oxydationsbeete zur Reinigung von Ab-

wässern wird erreicht, daß auch bei einer größeren Zuflußmenge, also einer größeren Wasserdrukhöhe, die Drehung der Röhre mit der gleichen Geschwindigkeit stattfindet, und damit die Benetzung der Filterkörper immer in denselben Intervallen erfolgt. (Eine Zeichnung in der Schrift.) (D. R. P.-Anm. L. 31 158. Kl. 85c. Eingr. 18./10. 1910. Ausgel. 15./4. 1912.)
H.-K. [R. 1767.]

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

C. Engler. Das Bitumen. (Chem.-Ztg. 36, 65 bis 66, 82—84 [1912].) I. Organische Reste, Faulschlamm, Bitumen. Man unterscheidet nach Potoniés Vorgang drei Gruppen von organogenen fossilen Resten: Sapropel- oder Faulschlammgesteine, Humusgesteine und Liptobiotithe. Die organische Substanz der letzteren rührt von Landpflanzen her, deren zersetzliche Teile verschwunden, während die beständigen in veränderter Form zurückgeblieben sind (Bernstein, Kopal, Fichtelit, Dehnhardt, Pyropissit u. a.); die Humusgesteine entstehen aus Ablagerungen von höheren Sumpf- und Landpflanzen, deren Hauptbestandteile Kohlehydrate sind, durch einen Vermoderungsprozeß, durch „Inkohlung“ (Torf, Braunkohle, Steinkohle); der Faulschlamm oder die Sapropelite bilden sich lediglich aus Wasserorganismen tierischer und pflanzlicher Art, die sich in stagnierenden Gewässern entwickeln, am Boden als Schlamm sich absetzen und vermischt mit unorganischen Ablagerungen bei fast völliger Abwesenheit von Sauerstoff einem Fäulnisprozeß, der „Bituminierung“, unterliegen, dessen Endprodukt das Bitumen ist, zu dem im weiteren Sinne auch das Erdöl gehört. Die durch „Inkohlung“ einerseits und durch „Bituminierung“ andererseits gebildeten Produkte unterscheiden sich also außer durch die Verschiedenheit ihrer chemischen Bildungsprozesse vor allem auch durch die chemische Beschaffenheit der Ursprungsmaterialien. Torf und Kohlen entstehen unter Abscheidung gasiger Nebenprodukte durch Abspaltung von Wasser aus Kohlehydraten; sie enthalten relativ viel Kohlenstoff und mehr oder weniger Restelemente des Wassers. Die Sapropelite entstehen aus den relativ viel wasserstoffhaltigeren, an Fett- und Wachsestern reichen, tierischen und pflanzlichen Resten, deren Nichtfettstoffe durch Fäulnis mehr und mehr schwinden. Erstere liefern bei der destruktiven Destillation, die nur unter Abscheidung von Kohle möglich ist, in der Hauptsache kohlenstoffreiche und wasserstoffarme, letztere umgekehrt kohlenstoffärmere und wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe, wobei sich unter starkem Überdruck eine Kohlenausscheidung vermeiden läßt. Die gleiche Auffassung des geologischen Werdeprouesses der bituminösen Gesteine ist schon früher von Otto N. Witt, von Stahl und von G. Krämer vertreten worden. Eingehendere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Bitumen durch Stremme haben nun gezeigt, daß mit dem zunehmenden Alter der Schichten das relative Verhältnis des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalts das gleiche bleibt, der Sauerstoffgehalt dagegen mehr und mehr zurückgeht. Jüngere rezente Schichten weisen häufig einen hohen Stickstoffgehalt auf, der mit zu-

nehmendem Alter sich schnell vermindert. Das weist darauf hin, daß tierische Substanzen an der Bitumenbildung beteiligt sind, doch besteht die organische Substanz des Sapropels keineswegs nur aus Fett oder dessen Abbauprodukten. Dagegen nähert sich die empirische Zusammensetzung der organischen Substanz der älteren Stadien, des Saprodils und Sapantrakons, mehr derjenigen des Fettes und seiner Reste.

II. Die chemische Natur des Bitumens. Die Bitumen der verschiedenen Sapropelgesteine unterscheiden sich nicht nur physikalisch bezüglich des Aggregatzustandes, der Farbe, des Geruchs, des spez. Gew. usw., sondern namentlich auch chemisch, was schon in ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erkennbar ist. Viele Bitumen sind ganz löslich, viele nur teilweise, viele gänzlich unlöslich.

Die unlöslichen Bitumen betrachtet Vf. als Polymerisationsprodukte von Übergangsstoffen aus Fetten, Fettwachsen und Wachsen, die während des Abbauprozesses unter starker Druckwirkung entstanden sind. Sie werden durch Erhitzen auf bestimmte Temperaturen löslich oder doch größtenteils löslich, eine Beobachtung, die Kronstein an hochpolymerisierten Substanzen allgemein gemacht hat. Schon beim Erwärmen auf 250° depolymerisiert unlösliches Bitumen mit merklicher Geschwindigkeit, und es ist deshalb anzunehmen, daß diese Umwandlung in langen Zeiträumen auch bei erheblich tieferen Temperaturen vor sich geht. Die entstehenden Produkte sind mehr oder weniger dickflüssige Massen, die beim Erhitzen unter Druck in Erdöl übergehen. Dabei ist weder eine Destillation, noch hohe Temperatur nötig. Sonach ist es auch erklärlich, daß die Rohöle in ihren hochsiedenden Fraktionen noch Bitumenformen enthalten, die im Übergang in eigentliches Erdöl begriffen sind, worauf auch besonders G. Krämer schon aufmerksam gemacht hat.

Über die Zusammensetzung der löslichen Bitumen liegen verschiedene ausführliche Untersuchungen vor; so haben Gräfe und auch Krämer und Spilker über das Bitumen der Schmelzkohle berichtet. Krämer und Spilker, sowie Potonié über das Seeschleikbitumen von Ludwigshof; auch über das Wachs verschiedener Torfe liegen mehrere Untersuchungen vor. Und wenn auch alle diese Fett- und Wachsreste nur zu bituminösen Kohlen führen, während für die Erdölbildung neben fettreichen tierischen Resten nur Reste solcher niedrig organisierten Pflanzen in Betracht kommen, die bei hohem Fett- und Proteingehalt nur wenig und leicht zersetzliche Kohlehydrate enthalten, so sind die Untersuchungen über diese Bitumen doch von hohem Werte, da sie Fingerzeige für den Verlauf des Abbaus auch der Sapropelmateriale zu wirklichem Sapropelbitumen geben. Je höher bei der Zersetzung der hochmolekularen Bitumen der Druck ist, um so weniger extreme Produkte, Gas und Kohle, und um so mehr flüssige mittlere Kohlenwasserstoffe werden gebildet. Dabei ist eine katalytische Mitwirkung der Gesteine zwar nicht ausgeschlossen, aber auch nicht unbedingt nötig.

Im Werdegang des natürlichen Bitumens sind sonach zwei Hauptperioden zu unterscheiden: „Zu-

erst der Übergang der Fett-, Harz-, Wachreste usw. unter allmählicher Desoxydation in einen relativen Dauerzustand, dessen Höhepunkt sehr oft, aber nicht immer, unlösliches, hochmolekulares Bitumen mit mehr oder weniger Sauerstoffresten, auch Resten von Stickstoff und Schwefel, bildet. Auch in dem „Dauerzustande“ können je nach äußeren Bedingungen noch langsame Veränderungen, wie weitergehende Polymerisationen, Oxydationen, auch Desoxydationen usw. vor sich gehen. Als dann folgt der Abbau dieser hochmolekularen Bitumen durch Wärmewirkung (mit gleichzeitigem Druck) in lösliche Spaltstücke, deren letzte Stadien das Erdöl und die nächsten Verwandten bilden. Finden daneben oder nachher noch starke Oxydationswirkungen statt, so bildet sich als Endprodukt der Asphalt.

III. Systematik auf chemischer Grundlage. Das natürliche Bitumen läßt sonach die folgenden Zustandsformen mit den entsprechenden Übergangsformen unterscheiden:

1. Anabitumen, das noch im Werden begriffene Bitumen;

2a. Polybitumen, das durch Polymerisation und Kondensation unlöslich gewordene Endprodukt des Anabitumens;

2b. Katabitumen, der in Zerfall begriffene löslich gewordene Teil des Polybitumens, der auch direkt aus Anabitumen entstehen kann;

3. Ekgonobitumen oder fertiges Erdöl;

4. Oxybitumen oder Asphalt (vgl. auch C. Engler; die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls, S. 698).

Natürlich greifen die einzelnen Phasen der Gesamtmetamorphose vielfach ineinander und übereinander; auch kann jede Zwischenform, selbst die erste, durch Versinken in größere Tiefen, Verwerfungen, Überschiebungen, Ausbrüche von Eruptivgesteinen, vielleicht auch infolge katalytischer Beschleunigung durch Gesteinswirkung jederzeit mit Überspringen der Zwischenstadien in das Endprodukt, das Erdöl, oder auch in Asphalt umgewandelt werden.

R—L. [R. 983.]

W. Ipatiew. Zur Frage über die Entstehung der Naphtha. (J. prakt. Chem. Neue Folge 84, 800—808 [1911]. (Chem. Lab. d. Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.) Nach der mineralischen, von Berthelot aufgestellten und besonders von D. J. Mendelejew entwickelten Hypothese, die sich auf die Versuche von Hahn und Cloëz stützt, bildet sich die Naphtha unterhalb der Sedimentärgesteine durch Einwirkung des Wassers auf Eisencarbide; sie steigt dann aus den Tiefen der Erde in die oberen sedimentären Schichten, befindet sich also auf sekundärer Lagerstätte. Deshalb führt diese Hypothese zur Annahme einer Emanationshypothese und der Beständigkeit der Naphthalager an vielen Orten. In letzter Zeit hat die organische Hypothese, die hauptsächlich von Engler ausgebaut worden ist, die mineralische fast vollständig verdrängt. Die anfangs gegen die erstere erhobenen Einwendungen haben nach den jetzt gewonnenen Anschauungen keine Bedeutung mehr, weshalb weitere Studien sich auf die Beantwortung nebensächlicher Fragen richten sollten. Um sich jedoch zu überzeugen, wie weit überhaupt die alten Untersuchungen von Hahn und Cloëz, die nachgewiesen hatten, daß man bei der Behand-

lung einiger Sorten Gußeisen mit verdünnten Säuren und auch mit Meerwasser außer gasförmigen Kohlenwasserstoffen ein Gemenge flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} , die in weiten Grenzen siedend, erhält, als Grundlage für die Annahme der mineralischen Hypothese der Naphthaentstehung vom chemischen Standpunkte aus dienen können, hat Vf. diese Arbeiten wiederholt und die Produkte der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf verschiedene Sorten Gußeisen untersucht. Es wurde Mangangußeisen mit 5% C, weißes Gußeisen mit 4,5% C und gewöhnliches graues Gußeisen verwendet und im ganzen wurden 60–70 kg aufgelöst. Die sich entwickelnden Gase enthielten, außer Wasserstoff, eine bedeutende Menge Grenzkohlenwasserstoffe, aber wenig Olefine; dagegen enthielten die flüssigen Produkte gar keine Grenzkohlenwasserstoffe, sondern nur Äthylenkohlenwasserstoffe mit einer geringen Beimischung von wahrscheinlich Polymethylenkohlenwasserstoffen. Da sich aber Äthylen und seine Homologen unter dem Einfluß von Druck und Hitze polymerisieren, wobei sich gleichfalls Polymethylenkohlenwasserstoffe bilden, so können die Ergebnisse dieser chemischen Untersuchung sehr wohl die mineralische Hypothese bestätigen, zumal wenn man auch noch die katalytischen Wirkungen berücksichtigt. Trotzdem gibt auch der Vf. der organischen Hypothese, und zwar aus geologischen Gründen, den Vorzug vor der anorganischen.

R—L. [R. 1281.]

H. Hirschi. Zur Frage der Entstehung des Erdöls. (Petroleum 7, 62–63 [1911]. Zollikon.) Vf. führt einige bisher nicht bekannte Erdölvorkommen an, die scheinbar für die Entstehung des Petroleum aus anorganischem Wege sprechen. Nun sind aber gerade die geologischen Schichten, die die größten Erdöl- und Gaslagerstätten neben gewaltigen Kohlenlagern beherbergen, nämlich die Carbon- und Tertiärschichten, durch intensive geotektonische Vorgänge heimgesucht worden. Es scheint deshalb die Annahme nahezu liegen, daß der Vulkanismus die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus organischen Substanzen beeinflusst hat. Gewaltige Ausströmungen von Gasen und Wässern aus vulkanischen Herden haben ausgedehnte Wasserbecken und Meeresteile für Organismen vergiftet und deren Absterben veranlaßt. Die Säuren und Salze der vulkanischen Ausströmungen haben dann weiterhin ihren konservierenden und chemischen Einfluß auf die organische Substanz ausgeübt und die Bildung von Erdöl eingeleitet und begünstigt. Vf. gibt zu, daß sich Erdöl auch ohne diese vulkanischen Reagenzien gebildet haben mag, ist jedoch der Ansicht, daß andererseits auch diesen Faktoren, die die Massenansammlungen von Kohlenwasserstoffen im Carbon und Tertiär verständlicher machen, etwas Beachtung zu schenken sei.

R—L. [R. 841.]

Hans Büchler, Zürich. Verf. zur Destillation von Erdöl mit Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampf durch die Wärme des Destillationsgutes in diesem direkt selbst erzeugt, indem durch andauerndes Einbringen kleiner Mengen Wasser in das über 100° erhitzte Gut ersteres vorweg verdampft wird und sich also nicht am Boden ansammeln kann.

Jeder in das z. B. auf 200° erhitzte Öl einge-

führte Wassertropfen wird augenblicklich von allen Seiten der Wärmewirkung ausgesetzt und unter explosionsartiger Erscheinung in unzählige kleine Tröpfchen zersprengt, die nach allen Richtungen durch das Öl geschleudert werden und rasch verdampfen. Dadurch wird nun eine äußerst innige Vermischung des Öles mit Wasserdampf erzielt und eine außerordentlich große Berührungs Oberfläche geschaffen, wodurch der Dampf Gelegenheit findet, sich mit den leicht flüchtigen Bestandteilen des Öles zu sättigen. (D. R. P. 245 545. Kl. 23b. Vom 17./6. 1911 ab. Ausgeg. 11./4. 1912.) r/. [R. 1744.]

Ewald Pyhälä. Die Gesetzmäßigkeit der Viscosität einiger kaukasischer Erdöle und Erdölderivate bei korrespondierenden Temperaturen und in beliebigen Mischungsverhältnissen. (Petroleum 7, 207–229 [1911]. Baku.) Bei der Untersuchung von 24 verschiedenen Erdölen und Erdölderivaten kaukasischer Herkunft ergab sich, daß die Viscositätskurven der paraffinhaltigen Erdöle bei korrespondierenden Temperaturen hyperbolisch verlaufen, während die der paraffinfreien Produkte einen exponentiellen Charakter besitzen. Die den Viscositätsverlauf darstellenden Exponentialkurven zeigen zwei Phasen; sie verlaufen zunächst fast linear und werden erst allmählich exponentiell. Für beide Phasen stellt Vf. Formeln auf, die auch praktische Bedeutung für die Technik haben. Die den Verlauf der Viscosität von Ölgemischen darstellenden Kurven zeigen einen deutlich experimentellen bis vollständig linearen Charakter. Auch für die Berechnung dieser komplizierten Viscositätskurven hat Vf. eine Formel abgeleitet, die von theoretischer und praktischer Bedeutung ist. Aus den Untersuchungen geht ferner hervor, daß eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem molekularen Zustande der Öle bei korrespondierenden Temperaturen einerseits und Mischungen hochviscöser Öle mit leichtflüssigen Ölen andererseits besteht.

R—L. [R. 840.]

Georg Meyerhelm. Die Veränderlichkeit des Asphaltgehalts dunkler Mineralöle. (Chem. Revue 19, 28–29 [1912]. Mitteilg. v. Materialprüfungsamt.) Es ist wiederholt beobachtet worden, daß der Asphaltgehalt dunkler Mineralöle kein gleichbleibender ist, sondern ständig wächst. Diese Zunahme kann durch eine Änderung des Ausflockungszustands der im Öl kolloidal gelösten Asphaltteile, die dann vom Benzin verschieden stark gefällt werden, bedingt sein; oder aber sie kann in einer Oxydation und Polymerisation ungesättigter Verbindungen zu höher molekularen, in Benzin schwerer löslichen Bestandteilen ihre Ursache haben. Daß durch Oxydation der Asphaltgehalt stark vermehrt wird, ist seit langem bekannt. Auch beim Lagern der Öle unter verschiedenartigen Belichtungsverhältnissen ist eine gleichmäßige Anreicherung des Asphaltgehalts dunkler Mineralöle beobachtet worden. Neuere Versuche über das Verhalten der Öle beim Bestrahlen mit dem an ultravioletten Strahlen reichen Quecksilberdampflicht einerseits und Tageslicht andererseits haben nun ergeben, daß auch hierbei ein beständiges Wachsen des Gehalts an benzinunlöslichem Asphalt eintritt; jedoch sind die Unterschiede zwischen der Bestrahlung durch die beiden Lichtarten zu gering, um daran weitergehende Schlüsse knüpfen zu können.

R—L. [R. 976.]

P. H. Walker und E. W. Boughton. Die Fluorescenzprobe für Mineral- und Harzöle. (U. S. Dept. Agric., Bur. Chem., Circ. Nr. 84. 30./9. 1911.) Vff. haben die von Outerbridge vorgeschlagene Bestimmungsmethode für Mineral- und Harzöle in Fettölen mittels der Entwicklung von Fluorescenz unter eingeschlossenem, elektrischem Bogenlicht geprüft und gefunden, daß die (durch das Licht allerdings sehr verstärkte) Fluorescenz keinen Beweis für die Anwesenheit von Mineral- oder Harzöl liefert. Z. B. zeigten von den untersuchten Terpentinen viele keine Fluorescenz, einige auch nicht nach Zusatz von Mineralöl, während wieder andere von unzweifelhafter Reinheit stark fluorescierten. Ebenso zeigte mit 1% Kerosin gemischtes Leinöl schwächere Fluorescenz als reines Leinöl. Von 16 Proben von reinem Leinöl zeigten 8 keine, 3 schwache und 5 starke Fluorescenz. D. [R. 579.]

Ch. R. Oberfell. Bericht des „Committee on Oils and Fats“. (J. Am. Leath. Chem. Assoc. 1911, 586—593.) In dem Bericht werden die Analysenresultate von Mineralölen bekannt gegeben.

We. [R. 1414.]

E. G. Acheson. Zerstäuben. (J. Soc. Chem. Ind. 30, 1426 [1911].) Vf. hat früher beobachtet, daß in Wasser gelöste organische Substanzen auf Ton eine zerkleinernde Wirkung ausüben derart, daß verhältnismäßig große Teilchen ganz fein verteilt werden. In ähnlicher Weise kann man Graphit in kolloidalen Zustand überführen. Der in Wasser oder Öl zerstäubte („deflocculated“) Acheson-graphit („Aquadag und Oildag“) stellen gute Schmiermittel dar, die geeignet sind, die Mineralöle in vieler Beziehung zu ersetzen. Ktz. [R. 1049.]

C. E. Waters. Der Einfluß des Zusatzes von fetten und anderen Ölen auf die Verkohlungs von Mineralschmierölen. (J. Ind. Eng. Chem. 3, 812 [1911]. Washington, D. C. Bureau of Standards.) Aus den Ergebnissen einer großen Versuchsreihe geht hervor, daß der Zusatz von Ölen und anderen Substanzen zu einem Mineralöl den Grad der Verkohlungs beeinflusst. Derselbe wurde auf verschiedenem Wege durch die Menge der durch Petroläther ausfällbaren Substanzen gemessen. Besonders zu vermeiden ist die Anwendung von Schmierölen, die erheblichen Gehalt an Seife, Harz und Asphalt aufweisen, sowie von solchen, die längere Zeit dem Sonnenlicht und der Luft ausgesetzt waren. Bei Mischungen mit Talg oder Lard Oil war die Verkohlungs so gering, daß die Zugabe dieser Substanzen zu Schmiermitteln empfohlen werden kann. Die Gegenwart von Fettsäuren in zersetzten Ölen kann die Korrosion der Zylinder bedeutend steigern und in der Praxis die gleiche Verkohlungs herbeiführen, wie etwa der Zusatz von Eisenoxyd. Eine weitere Untersuchung ist in Aussicht gestellt über den Einfluß der Erhitzung solcher und ähnlicher Gemische mit Drehapähnen von Eisen, Messing und anderen Metallen. Flury. [R. 1602.]

E. Millau. Nachweis des Schwefelkohlenstoffes in Ölen. (Ann. Chim. anal. appl. 17, 1—3 [1912].) Vf. suchte nach einem sicheren und einfachen zu handhabenden Verfahren zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff in den Schmierölen. Er fand, daß man mittels der Bleiacetatprobe (nach Verseifung und Versetzen mit Salzsäure Schwarzfärbung eines Bleiacetattapieres bei Vorhandensein

von CS₂) und mit der Capocölprobe (Destillieren mit Amylalkohol, Erhitzen des Destillates mit Capocöl und etwas Schwefelpulver im geschlossenen Rohr im Wasserbad: Rotfärbung bei Gegenwart von CS₂ — noch deutlich bei 1% CS₂ im Olivenöl) eine für die Maschinenschmieröle schädliche Beimengung von Schwefelkohlenstoff ziemlich genau nachweisen kann. K. Kautsch. [R. 1309.]

C. Friedrich Otto. Seilschmierern. (Seifensiedertztg. 38, 1121—1122, 1145 [1911]. Hamburg.) Die Hanfseilschmierern sollen die Hanfseile weich und geschmeidig erhalten, ferner der Fäulnis vorbeugen, Insekten und Nagetiere abhalten und schließlich die Hitzewirkung bei hohen Umdrehungszahlen der Seilscheibe verringern. Bei Drahtseilen sollen die Schmierern das Rosten des Seils verhüten und sowohl bei diesen wie bei den Hanfseilen ein besseres Haften auf der Scheibe und somit eine größere Kraftausnutzung bewirken. Vf. gibt eine Anzahl Rezepte für die Herstellung der beiden Arten von Seilschmierern. R—J. [R. 665.]

N. Chereffsky. Zur Analyse des Ceresins und Paraffins in Gemischen. (Ann. Chim. anal. appl. 16, 456—463 [1911].) Vf. prüfte die verschiedenen Eigenschaften (physikalische Konstanten und auch die Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Solvenzien) des reinen Paraffins und des Ceresins, das im Handel häufig mit ersterem verfälscht vorkommt. Er fand, daß die Feststellung der Löslichkeiten, der kritischen Auflösungstemperatur, der Trübungstemperatur und des Brechungsindex gestattet, das Handelsceresin mit wünschenswerter Genauigkeit zu identifizieren. Für die Praxis genügt es zur Charakterisierung eines Ceresins, falls man sicher ist, daß das vorliegende Präparat frei von störenden Fremdkörpern ist, die Bestimmung des Schmelzpunktes und der kritischen Auflösungstemperatur vorzunehmen. Vf. gibt schließlich, in einer Tabelle zusammengestellt, die allgemeinen Eigenschaften an von Ceresin (Ozokerit) und verschiedenen Paraffinen. K. Kautsch. [R. 1321.]

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

Firma Fr. Julius Schreyer, Bremen. 1. Verf. zur Gewinnung von Cellulose aus Holz, Stroh, Schilf und ähnlichen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerten Rohmaterialien in dünnen Schichten ohne Umlauf der Kochlauge nur so lange gekocht werden, bis die Inkrusten nur gequollen oder höchstens teilweise gelöst sind, worauf das Kochgut mit Lauge gelagert wird, bis die Inkrusten vollständig gequollen sind, um sodann durch Abschwemmen von der Faser entfernt zu werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die letzten Inkrusten von der Faser durch Degummierung in der Weise beseitigt werden, daß die Fasermasse mit derart stark verdünnten Permanganat- oder Manganatlösungen behandelt wird, daß nicht die Cellulose, sondern nur die Inkrusten oxydiert werden, und letztere dann durch Zufügen von Schwefligsäure oder Schwefligsäure absplittenden Substanzen in Lösung gebracht und von der Faser endgültig entfernt werden. —

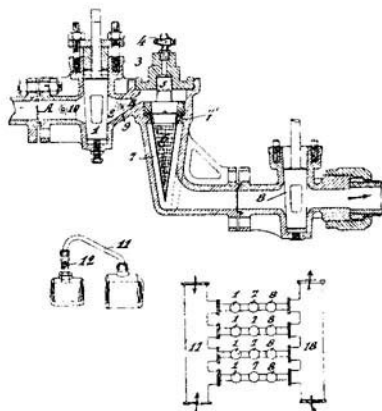
Das neue Verfahren bezweckt, aus fein verteilten Holzabfällen gegebenenfalls beliebig gemischter Art eine rein weiße Cellulose herzustellen. Dabei bietet der neue Prozeß eine Reihe weitgehender Vorteile: Die Kocher sind verhältnismäßig klein und billig. Die kurze Kochdauer schont die Kocher und spart an Brennmaterial. Der Stoff selbst ist von guter Eigenschaft, da die Faser gar nicht angegriffen ist. Während des Kochens liegt die Faser, wie es an sich schon bekannt ist, eingebettet in den quellenden oder gequollenen Inkrusten und ist daher dem zerstörenden Einflusse der Kochlauge entzogen, bleibt chemisch unverändert und daher im praktischen Gebrauche dauerhaft. Wenn bei den bisherigen bekannten Verfahren die kolloidartig aufgequollene Inkruste (Nichtcellulosemasse) als Leimschubstanz unmittelbar benutzt wurde, wodurch leicht ein Bräunen der Faser eintrat, wird nach dem neuen Verfahren die Inkrustenmasse entfernt, so daß die gewonnene Faser keinem Bleichprozesse mehr unterzogen zu werden braucht und rein weiß und seidenglänzend, d. i. in dem Zustande, wie sie von Natur aus in das Holz gelegt wurde, aus dem Verfahren herausgebracht wird. (D. R. P. 244 669. Kl. 55b. Vom 7./3. 1911 ab. Ausgeg. 14./3. 1912.) *rf.* [R. 1261.]

Horace G. Deming, Einige neue Lösungsmittel für Cellulose und ihre Wirkung auf diese Substanz. (J. Am. Chem. Soc. 33, 1515 [1911]. Wisconsin.) Cellulose in Form von Filtrierpapier ist löslich in konz. wässrigen Lösungen gewisser Salze, wie Antimontrichlorid, Stannochlorid und Zinkbromid. Diese und manche andere Salze lösen Cellulose außerordentlich leicht, wenn sie in Halogenwasserstoffsäuren, einzelne auch in Ameisensäure und Trichloressigsäure gelöst sind. Die Cellulose zieht hierbei gelöste Metallsalze je nach ihrer mechanischen Struktur, ihrem Hydratationsgrad, der Natur und der Konzentration des Salzes sowie der Temperatur an sich. Doch hängt die endgültige Verteilung des Salzes zwischen der Faser und der Lösung von der Attraktion zwischen Salz und Lösungsmittel ab. Ferner wurde gezeigt, daß durch Säure veränderte Cellulose in gewissen Reagenzien, wie wässrige Chlorcalciumlösung, löslich wird. Weitere Lösungsmittel für Cellulose sind Chlorsulfon-, Arsen- und Selenensäure. Fällt man die Cellulose aus den sauren Salzlösungen wieder aus, so erhält man amorphe reduzierende und leicht hydrolysierbare Massen. Aus Celluloseformiat wurden durch Verseifung mit Salzsäure wasserlösliche Produkte und schließlich Glykose (aber nicht quantitativ) gewonnen. Weitere Studien über die reduzierenden, färberischen und hydrolytischen Eigenschaften werden in Aussicht gestellt. *Flury.* [R. 1006.]

Dr. Wilhelm Traube, Berlin. Verf. zur Darstellung von Celluloselösungen. Vgl. Ref. Pat.-Anm. T. 15 850; S. 286. (D. R. P. 245 575. Kl. 29b. Vom 10./1. 1911 ab. Ausgeg. 13./4. 1912.)

Maurice Denis, Mons, Belgien. Vorrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren, insbesondere von Kolloidum und eingedickten Celluloselösungen für die Fabrikation künstlicher Seide mit zwei oder mehreren parallel geschalteten Filtern, gekennzeichnet durch folgende Ausführung: Jedes Filter besteht aus zwei Hähnen (Einlaßhahn 1 und Auslaßhahn 8) und einem zur Aufnahme eines zweck-

mäßig trichterförmig gestalteten Filterkörpers 6 dienenden, mit einem Lüftungsventil 4 versehenen, aufrechten Behälter 7, welcher derart zwischen den beiden Hähnen 1 und 8 angeordnet ist, daß er bei geschlossenen Haupthähnen 1 und 8 über eine an



dem Einlaßhahn 1 vorgesehene, mittels eines Hahnes oder Ventils 12 abschließbare Umleitung 11 von wesentlich kleinerem Durchflußquerschnitt als das Hauptrohr nach vorgewonnenem Filterwechsel vollständig mit der zu filtrierenden Flüssigkeit angefüllt und vollständig von der zuvor eingetretenen Luft befreit werden kann, bevor der volle, unter hohem Druck hinzutretende Flüssigkeitsstrom durch Öffnen der Haupthähne durch das Filter hindurchgeführt wird. — (D. R. P. 245 837. Kl. 12d. Vom 6./8. 1910 ab. Ausgeg. 19./4. 1912.)

aj. [R. 1770.]

Godefroid Ditzler, Verviers, Belgien. 1. Verf. zur Gewinnung von Kunstseide, Films o. dgl. Produkten mittels einer ammoniakalischen Kupferoxyd-Celluloselösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösung der Cellulose sowie alle nachfolgenden Maßnahmen bis zur Fällung der Celluloselösung unter Ausschluß der Luft vorgenommen werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösungen in einem Vakuum oder neutralen Gase, z. B. Stickstoff, hergestellt werden, worauf sie in einer neutralen Atmosphäre oder unter einer isolierenden Flüssigkeitsschicht weiter behandelt werden. —

Das Verfahren dient zur Verbesserung der Qualität von Kunstseide, Films u. dgl. Produkten, die aus Celluloselösungen irgendwelcher Art, insbesondere aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen gewonnen werden. Die nach den üblichen Verfahren hergestellten Lösungen verändern sich in Berührung mit der Luft infolge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes auf die Cellulose. Die auf diese Weise durch Sauerstoff oder irgendein anderes Mittel oxydierte und veränderte Cellulose erzeugt beim nachherigen Fällen durch saure oder alkalische Mittel einen filmartigen, weniger zähen Niederschlag als Cellulose, die keiner oxydierenden Wirkung ausgesetzt war. Dieser Umstand erklärt übrigens, weshalb Kunstseidefäden oder Films mit der Dauer der Luftwirkung auf die Celluloselösungen an Stärke, Zähigkeit und Elastizität beträchtlich verlieren. Das neue Verfahren bietet

auch die Möglichkeit, die Celluloselösungen ohne Veränderung lange Zeit aufzubewahren. (D. R. P. 244 510. Kl. 29b. Vom 25./1. 1911 ab. Ausgeg. 9./3. 1912. Priorität [Belgien] vom 21./4. 1910.)

aj. [R. 1154.]

A. M. Auty. Künstlicher Tüll. (J. Dyers & Col. 28, 16—17 [1912].) Beschreibung des von der Compagnie Française des applications de la cellulose in Fresnoy-le-Grand ausgeübten Verfahrens, durch Aufgießen von Celluloselösung auf eine gravierte Walze, Abstreichen des Überschusses, Ausfällen und Festmachen der Cellulose und Abziehen des in den Vertiefungen der Walze zurückgebliebenen Tüll der verschiedensten Musterungen herzustellen. Bei Benutzung von Kupferoxydammoniak-celluloselösung ist hoher Cellulosegehalt, höchste Viscosität und rasches Festwerden Bedingung. Nach dem in verschiedener Weise erfolgenden Regenerieren der Cellulose wird in Pflatsch- oder Jiggermaschinen gefärbt. Proben der Produkte und eine Zeichnung der Vorrichtung sind beigelegt.

rn. [R. 1041.]

G. v. Georgievles und Artur Pollak. Studien über Adsorption in Lösungen. I. Abhandlung. Über die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle. (Wiener Monatshefte 32, 655 [1911].) Es ist schon lange bekannt, daß Schafwolle und Seide die Fähigkeit besitzen, nicht nur Farbsäuren, sondern auch farblose Säuren aus ihren wässrigen Lösungen aufzunehmen und mit mehr oder weniger großer Energie festzuhalten. Es handelt sich dabei um die Fragen, ob die Aufnahme von Säuren durch animalische Fasern ein Adsorptionsvorgang ist, und ob dieser Vorgang in einem nachweisbaren und definierbaren Zusammenhang mit der Stärke der betreffenden Säuren steht. Zu den Versuchen wurde ein feines Kanimgarn benutzt, welches in sorgfältigster Weise gereinigt wurde. Angewendet wurden Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure. Die erhaltenen Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Aus den Versuchen ergibt sich zunächst, daß die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist, der innerhalb gewisser Grenzen gesetzmäßig verläuft. Das Beobachtungsmaterial wurde durch Adsorptionsversuche mit einigen anderen Säuren erweitert, um die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften der Säuren leichter prüfen zu können. Gewählt wurden Salpetersäure, Ameisensäure, Adipinsäure. Es ergab sich, daß es meist nicht möglich ist, die Frage, ob eine Säure von Wolle stärker oder schwächer adsorbiert wird als eine andere, einfach mit ja oder nein zu beantworten. Denn die Abnahme der prozentischen Aufnahme bei steigender Konzentration der angewendeten Säurelösungen ist bei den verschiedenen Säuren verschieden groß, so daß manche Säuren aus verdünnten Lösungen stärker als andere adsorbiert werden, während sich bei größeren Konzentrationen dieses Verhältnis umkehrt. Im allgemeinen werden Mineralsäuren, aber nicht durchweg, stärker adsorbiert als Fettsäuren. Zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorbierbarkeit besteht keine Proportionalität. Die Adsorption von Säuren durch Wolle ist von der Temperatur wenig abhängig. Das Absättigungsvermögen der Wolle

für Säuren bei Anwendung eines Säuregemisches ist ein kleineres als bei Einwirkung einer Säure. Demnach kann von einer einfachen Salzbildung zwischen Fasersubstanz und Säure, welche von E. Knecht, Gelmo und Suida u. a. angenommen wird, nicht gesprochen werden.

Massot. [R. 999.]

Georg Leuchs, Nürnberg, und Dr. Otto Leuchs, Leipzig. 1. Verf. zum Imprägnieren von Faserstoffen, Mineralstoffen o. dgl., insbesondere Papier mit Schwefel, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung mit Schwefelmilch erfolgt, worauf die imprägnierte Masse gegebenenfalls nach dem Trocknen in bekannter Weise erhitzt und gepreßt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelmilch den Faserstoffen in der Masse zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu imprägnierende Masse mit einer schwefelhaltigen Verbindung, zweckmäßig in gelöster Form, durchgesetzt wird, worauf der Schwefel auf chemischem Wege abgeschieden wird. —

Aus den imprägnierten Massen können vor oder nach dem Pressen beliebige volle oder hohle Gegenstände durch heißes Stanzen, Pressen, Ziehen o. dgl. hergestellt werden. Man kann auch noch ein Tränken mit geeigneten Ölen (Mohn-, Lein-, Paraffinöl o. dgl.) sowie ein Lackieren folgen lassen. Die imprägnierten Massen und die daraus gefertigten Gegenstände sind wasser-, öl-, säure- und laugendicht, hart und klingend und besitzen je nach der Wahl der imprägnierten Masse zum Teil sehr hohe Festigkeit und Elastizität. Falls erforderlich, können Füllstoffe, z. B. fein gemahlene Mineralien o. dgl. hinzugesetzt werden. Nach vorliegendem Verfahren imprägnierte Fasermassen lassen sich mit dem Messer schneiden, auf der Drehbank drehen, bohren, hobeln und nageln. Sie haben eine hohe elektrische Isolierfähigkeit und können in vielen Fällen vorteilhaft als Ersatz für Hartgummi, Guttapercha u. dgl. dienen. (D. R. P. 244 818. Kl. 55f. Vom 10./12. 1910 ab. Ausgeg. 18. 3. 1912.)

rf. [R. 1263.]

Erik Ludvig Rinman, Skutskär, Schweden. Verf. zur Gewinnung von Essigsäure und Ameisensäure aus Ablaugen der Natroncellulosefabrikation, die zuvor von Huminstoffen und Soda in Form von Bicarbonat befreit sind, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Laugen mit einer Säure behandelt, die stärker als Kohlensäure ist, z. B. mit Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorsäure, worauf man Essigsäure und Ameisensäure abdestilliert. —

Bei der Ausscheidung der Essigsäure und der Ameisensäure kann man sie natürlich nach Wunsch zusammen oder je für sich erhalten. Das Filtrat kann z. B. zuerst mit der stärkeren Säure teilweise sauer gemacht werden, so daß die Essigsäure freigemacht wird und abdestilliert werden kann, während die stärkere Ameisensäure an Natron gebunden zurückbleibt. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure wird der Rückstand vollständig sauer gemacht, um die Ameisensäure freizumachen. Die in der Lauge vorhandenen harzartigen Säuren bleiben, falls sie nicht vor oder während der Destillation von Essig- und Ameisensäure durch Filtration, Schäumen oder in anderer Weise entfernt worden sind, zusammen mit wasserlöslichen, sirup-

artigen Stoffen nebst den Natronsalzen der benutzten Säure oder Säuren als Destillationsrückstand zurück. Wenn es erwünscht ist, kann dieser Rückstand einer trockenen Destillation in oder ohne Gegenwart von Wasserdampf unterworfen werden, wobei z. B. Milchsäure gebildet wird und gewonnen werden kann. (D. R. P. 244 816. Kl. 55b. Vom 10./2. 1911 ab. Ausgeg. 16./3. 1912.)

rf. [R. 1260.]

Erik Ludvig Rinman, Skutskär, Schweden. Verh. zur Gewinnung von Natriumsalzen in Form von Bicarbonat aus Schwarzlaugen der Natroncellulosefabrikation, die zuvor von mit Kohlensäure fällbaren organischen Stoffen befreit sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Lauge unter Temperaturerhöhung mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt wird. —

Hierdurch gewinnt man Natriumbicarbonat und bei Verwendung von Kalk zum Austreiben von Ammoniak aus der Schwarzlauge auch Calciumsalze der Essigsäure, der Ameisensäure und der anderen organischen Säuren. Tatsächlich wird durch Behandlung der Schwarzlauge bei erhöhter Temperatur und Konzentration derselben mit Ammoniak und Kohlensäure Natriumbicarbonat sogar vollständiger als beim Behandeln einer einfachen Lösung von Natriumchlorid ausgefällt, und zwar aus dem Grunde, weil in der Gegenwart mehrerer Säuren mit leichtlöslichen Ammoniumsalzen eine größere Menge Ammoniumsalze gelöst werden kann, als wenn die Lösung nur Ammoniumchlorid enthält. (D. R. P. 244 941. Kl. 55b. Vom 11./2. 1911 ab. Ausgeg. 22./3. 1912.)

aj. [R. 1551.]

II. 17. Farbenchemie.

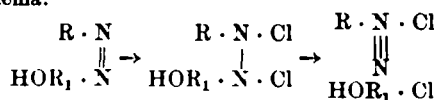
[By]. Verh. zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die 5.5¹-Dioxy-2.2¹-dinaphthylamin-7.7¹-disulfosäure mit den Diazoverbindungen der 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure, 1.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure oder 1.6-Aminonaphthol-3-sulfosäure zu Mono- oder Disazofarbstoffen vereinigt. —

Man erhält Farbstoffe, deren Färbungen sich mit diazotiertem p-Nitranilin zu gut ätzbaren und waschechten Nuancen entwickeln lassen. (D. R. P. 245 767. Kl. 22a. Vom 14./8. 1910 ab. Ausgeg. 13./4. 1912.)

rf. [R. 1736.]

M. B. Schmidt. Über die Spaltung der Azofarbstoffe durch Halogene. (J. prakt. Chem., N. F., 85, 235—240.) Chlor, Brom und unterchlorige Säure führen eine Spaltung der Azofarbstoffe herbei. Bei Einwirkung von Chlor auf Oxyazobenzol in wässriger Lösung erhält man Benzoldiazoniumchlorid und aus dem Phenol 2.4.6-Trichlorphenol. Auch bei Einwirkung von Brom und unterchloriger Säure entsteht eine Diazoniumverbindung neben einem Halogenderivat der Azokomponente. Diazobenzolsulfonsaures Kalium gibt bei der Behandlung mit Chlor, Brom oder unterchloriger Säure in der Kälte zunächst die gewöhnlichen Benzoldiazoniumsalze, das Tribromphenol, das Fischer (Liebigs Ann. 190, 74) erhalten hat, ist wahrscheinlich als ein tertiäres Produkt aufzufassen. Vielleicht verläuft die Reaktion in der Weise, daß zunächst je ein Chloratom unter Lösung der Doppelbindung an je ein Stickstoffatom angelagert wird und dann unter

Wanderung eines Chloratoms zum Kohlenstoff der Azokomponente die Spaltung eintritt nach dem Schema:



rn. [R. 1673.]

N. N. Woroshtzow. Über Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen. (J. prakt. Chem., N. F. 84, 514—528. Dresden.) Bei der Untersuchung von p- und o-Oxyazobenzol, Benzolazo-p- und -o-kresol, Benzol-azo- α und - β -naphthol wurde festgestellt, daß nicht alle Oxyazoverbindungen in üblicher Weise mit Bisulfit zu reagieren vermögen. p- und o-Oxyazobenzol, Benzolazo-p- und -o-kresol bleiben bei stundenlangem Kochen mit wässrig-alkoholischer Natriumbisulfitlösung unverändert. Dagegen reagieren die oben erwähnten Azoderivate von α - und β -Naphthol unter diesen Bedingungen mit derselben Leichtigkeit, indem sie schön kristallisierende, leicht wasserlösliche Verbindungen liefern. Die Acetylderivate dieser Azofarbstoffe reagieren mit Bisulfit ebenso, die Reaktionsprodukte unterscheiden sich weder nach ihrer Zusammensetzung, noch nach ihren Eigenschaften von den aus den nicht acetylierten Azofarbstoffen dargestellten. Die Produkte sind gegen Alkalien sehr unbeständig, sie werden bereits in der Kälte von verdünnter Ammoniak- oder Sodalösung in ihre Komponenten zerlegt. Benzolazo- α - und - β -Naphthylamin reagieren unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Oxyazokörper mit Bisulfit und liefern Produkte, welche mit den aus Oxyazokörpern erhaltenen identisch sind. Alkalien wirken auf diese Produkte in der Weise, daß sie sich in Oxyazoverbindungen verwandeln. Anscheinend besteht die Wirkung des Bisulfits darin, daß es die Abspaltung der Aminogruppe und deren Ersatz durch die Hydroxylgruppe bewirkt, vielleicht unter gleichzeitiger Veresterung.

rn. [R. 1196.]

[M]. Verh. zur Darstellung für das Einbad-Chromverfahren besonders geeigneter blauer Wollfarbstoffe. Abänderung des durch Patent 245 280 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle des diazotierten p-Chlor-o-aminophenols hier diazotiertes 4, 6-Dichlor-2-aminophenol mit 1.8-Dioxynaphthalinmonoalkyläther-4- oder -5-sulfosäure kuppelt. —

Auch die hier erhaltenen Farbstoffe sind sehr wertvoll. (D. R. P. 246 084. Kl. 22a. Vom 9./3. 1911 ab. Ausgeg. 22./4. 1912. Zus. zu 245 280 vom 24./12. 1910; vgl. S. 862.)

rf. [R. 1790.]

Wülffing, Dahl & Co. A. G., Barmen. Verh. zur Darstellung eines besonders für die Farblackfabrikation geeigneten roten Azofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazonaphthalinsulfosäure 2.1 mit β -Naphthol bei An- oder Abwesenheit von neutralen Alkali- oder Ammoniumsalzen bei höheren, jedoch stets unterhalb 100° liegenden Temperaturen gekuppelt wird. —

Wird nach den Angaben der britischen Patentschrift 25 511/1899 und der amerikanischen Patentschrift 650 757 der Farbstoff aus Diazonaphthalinsulfosäure 2.1 und β -Naphthol dargestellt und nach der Kupplung der gebildete Farbstoff — wie in beiden Patentschriften vorgeschrieben — gekocht,

so entsteht das im Handel befindliche Litholrot R. Es wurde nun gefunden, daß der ungekochte Farbstoff nicht mit dem gekochten identisch ist, und daß zwei Moleküle des ungekochten Farbstoffs beim Kochen ein Molekül Wasser aufnehmen, daß somit der ungekochte Farbstoff als Anhydrid des gekochten Farbstoffs aufzufassen ist und kurzweg als F-Anhydrid bezeichnet werden soll. Es wurde nun gefunden, daß der bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Farbstoff, auch wenn er nicht gekocht wird, in kurzer Zeit sich durch Wasseraufnahme in Litholrot verwandelt; dagegen ist, wie weiter ermittelt wurde, das F-Anhydrid durchaus beständig, wenn die Kupplung bei höherer Temperatur bei An- oder Abwesenheit von neutralen Alkali- oder Ammoniumsalzen vorgenommen wird. Das so hergestellte F-Anhydrid hält sich in Teigform aufbewahrt monatelang, ohne sich in Litholrot umzusetzen, während dasselbe beim Kochen natürlich durch Wasseraufnahme leicht in Litholrot übergeht. (D. R. P. 245 746. Kl. 22a. Vom 14. 2. 1909 ab. Ausg. 15. 4. 1912.) *rf.* [R. 1737.]

[M]. **Verf. zur Darstellung eines eine reine Bordeauxnuance zeigenden Azofarblackes**, darin bestehend, daß man in eine heiße, eine Calciumverbindung enthaltende Lösung von β -Naphthol eine Lösung von diazotierter 2.1-Naphthylaminsulfosäure einlaufen läßt. —

Vorteilhaft werden der β -Naphthollösung noch bekannte kolloidal wirkende Mittel, wie z. B. Türkischrotöl, Seifen u. dgl., zugesetzt; auch wird die Kupplung zweckmäßig in Gegenwart eines geeigneten Substrates vorgenommen. Von dem nach dem Verfahren des Patentes 112 833 erhältlichen Lacke unterscheidet sich das vorliegende Produkt dadurch, daß es eine tiefe Bordeauxnuance zeigt. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal gegenüber den genannten, bekannten Verfahren besteht darin, daß hier die Farbstoffkupplung in der Hitze stattfindet. Es wäre zu erwarten gewesen, daß dabei eine Zersetzung der Diazoverbindung stattfindet; dies ist jedoch nicht der Fall. (D. R. P. 245 747. Kl. 22f. Vom 19. 3. 1908 ab. Ausg. 16. 4. 1912.) *rf.* [R. 1742.]

Wülfig, Dahl & Co. A.-G., Barmen. Verf. zur Darstellung von blauroten Farblacken. Vgl. Ref. Pat.-Anm. W. 35 569; diese Z. 24, 526 [1911]. (D. R. P. 245 525. Kl. 22f. Vom 5. 1. 1907 ab. Ausg. 11. 4. 1912.)

Fr. Kornfeld. Türkischrot. (Chem.-Ztg. 36, 29—30, 42—44, 58—59 [1912].) In großem Maßstabe ausgeführte Untersuchungen über die Bestandteile des türkischroten Lackes ergaben, daß in dem Lack das Verhältnis von Fettsäure : Tonerde : Kalk : Alizarin = 6 : 1 : 1 : 1 ist, woraus sich die Formel $(\text{CHOH} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31} \cdot \text{CO}_2)_6 \text{Al}_2\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$ berechnet. Die Ursache der eintretenden Verdichtung des Moleküls liegt in der Fettsäure, indem zwischen je 2 Mol. Fettsäure durch Austritt von Wasser an den Hydroxylgruppen eine Anhydridbildung eintritt, eine Alkoholanhydridbildung der Fettsäure, mit welcher zugleich eine größere Unlöslichkeit ihrer Salze verbunden ist, eine Eigenschaft, die den einbasischen Oxyfettsäuren zukommt. Bewiesen wurde die Anhydridbildung aus der Oxyfettsäure dadurch, daß mit hochmolekularen einbasischen Fettsäuren, die keine Oxy Säuren sind,

wie Stearinsäure oder Ölsäure, keine leuchtende Farbe erhalten wurde, die Farbe war so matt, als ob keine Fettsäure zur Verwendung gelangt wäre, und das Dämpfen brachte nicht die geringste Veränderung in der Farbe und Widerstandsfähigkeit der Verbindung hervor. Auch die Anwendung von Propionsäure blieb wirkungslos, sowohl vor wie nach dem Dämpfen, dagegen zeigte sich bei Milchsäure deutlich eine Verbesserung der Farbe in Feuer und Beständigkeit durch das Dämpfen. Die grundlegende Ursache der Festigkeit des türkischroten Lackes ist das schwerlösliche Tonerdekalkdoppelsalz, in welchem die Nebenvalenzen der Metallatome gleichfalls ihre besondere Bedeutung haben. Besprochen werden ferner die neueren Verfahren in der Anwendung von Alizarin. Auch das Rotwerden der Krebse beim Kochen ist Türkischrotlackbildung. *rn.* [R. 1356.]

[B]. **Verf. zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes**, darin bestehend, daß man das aus β -Aminoanthrachinon und Thiophosgen erhaltliche Produkt nach der Behandlung mit basischen Mitteln für sich oder in Gegenwart von Verdünnungsmitteln erhitzt. —

Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf β -Aminoanthrachinon erhält man ein Produkt, dessen Natur bisher nicht feststeht, welches aber auf jeden Fall kein Dianthrachinonylthioharnstoff ist. Seiner Zusammensetzung nach ist es nicht einheitlich; es läßt sich durch alkoholisches Kali in einen kleineren, darin löslichen, und einen größeren, darin unlöslichen Teil trennen. Es besitzt nur ganz schwache Farbstoffeigenschaften und ist als Küpenfarbstoff wertlos. Durch Weiterbehandlung nach vorliegendem Verfahren erhält man einen neuen, lebhaft orangerot färbenden Küpenfarbstoff. (D. R. P. 246 086. Kl. 22b. Vom 23. 2. 1911 ab. Ausg. 23. 4. 1912.) *rf.* [R. 1792.]

[M]. **Verf. zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe**, darin bestehend, daß man β -Diaoanthrachinone auf primäre aliphatische Diamine einwirken läßt. —

Die so unter Stickstoffentwicklung erhältlichen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte sind Ausgangsprodukte für Farbstoffe und können selbst als solche verwendet werden. So färbt z. B. das aus β -Anthrachinonyldiazoniumsulfat und Äthylendiamin erhaltliche Produkt Baumwolle in der Küpe in orangegelben Tönen von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften. (D. R. P. 246 085. Kl. 22b. Vom 30. 9. 1910 ab. Ausg. 22. 4. 1912.) *rf.* [R. 1794.]

[M]. **Verf. zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.** Abänderung des Verfahrens des Patentes 224 500, darin bestehend, daß man α - oder β -Aminoanthrachinone gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln mit Chlorschwefel auf den Siedepunkt des Nitrobenzols übersteigende Temperaturen erhitzt. —

Man erhält Küpenfarbstoffe, welche sich durch erhöhte Echtheit und zum Teil andere Nuance auszeichnen. (D. R. P. 245 768. Kl. 22b. Vom 24. 11. 1910 ab. Ausg. 18. 4. 1912. Zus. zu 224 500 vom 26. 3. 1909. Diese Z. 23, 2058 [1910].) *rf.* [R. 1795.]

[Griesheim-Elektron]. **Verf. zur Darstellung von Derivaten des Anthrachinons, welche den Pseudo-**

anzimdring enthalten. Vgl. Ref. Pat.-Anm. C. 19845; diese Z. 24, 1200 [1911]. (D. R. P. 245 973. Kl. 22b. Vom 28./9. 1910 ab. Ausgeg. 22./4. 1912.)

Dr. Fritz Ullmann, Charlottenburg. Verf. zur Darstellung von Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man unsulfurierte oder sulfurierte Halogenderivate von Pyridazonanthronen mit aromatischen Aminen umsetzt und die Arylaminoderivate ev. noch sulfuriert. —

Die Halogenderivate der Pyridazonanthrone (D. R. P. 230 454; Ber. 44, 128) reagieren sehr leicht mit Arylaminen unter Bildung der entsprechenden Arylaminopyridazonanthrone; man kann z. B. das aus Chlor-4-anthrachinon-carbonsäure-1 und Phenylhydrazin entstehende Pyridazon mit Anilin, p-Toluidin, o- oder p-Anisidin umsetzen; die entstandenen Verbindungen werden durch Schwefelsäure sehr leicht in Sulfonsäuren übergeführt, die Wolle in sehr lichtechten gelben bis orangen Tönen anfärben. (D. R. P.-Anm. U. 4481. Kl. 22b. Eingr. 7./7. 1911. Ausgel. 28./3. 1912.)

H.-K. [R. 1691.]

Dr. Fritz Ullmann, Charlottenburg. Verf. zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die Kondensationsprodukte aus Halogen-1-amino-2-anthrachinon oder deren Derivaten und Aldehyden mit Kupfer kondensiert und aus den gebildeten Benzylidenverbindungen der Diaminodianthrachinonyle den Aldehydrest, z. B. durch die Einwirkung von Säuren abspaltet. —

Beschrieben ist die Überführung der Benzylidenverbindung des Dibrom-1.3-amino-2-anthrachinons mittels Kupfer in die Benzylidenverbindung des Dianimo-2.2'-dibrom-1.1'-dianthrachinonyls, die dann beim Abspalten des Aldehydrestes einen orangeroten Küpenfarbstoff liefert, der als Dibromflavanthren aufzufassen ist. Beim Verküpen mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine intensiv blaue Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein sehr echtes leuchtendes Orange übergehen. (D. R. P.-Anm. U. 4488. Kl. 22b. Eingr. 11./7. 1911. Ausgel. 28./3. 1912.)

H.-K. [R. 1692.]

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, Niederrhein. Verf. zur Darstellung brauner Säurefarbstoffe der Anthracenreihe. Vgl. Ref. Pat.-Anm. W. 37 652; S. 191. (D. R. P. 245 232. Kl. 22b. Vom 9./7. 1911 ab. Ausgeg. 28./3. 1912. Zus. zu 237 946 vom 14./9. 1909.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, Niederrhein. Verf. zur Darstellung von braun- bis blauschwarzen Wollfarbstoffen der Anthracenreihe. Vgl. Ref. Pat.-Anm. W. 37 653; S. 192. (D. R. P. 245 233. Kl. 22b. Vom 9./7. 1911 ab. Ausgeg. 28./3. 1912. Zus. zu 237 946 vom 14./9. 1909. Früheres Zusatzpatent 245 232.)

[M]. Verf. zur Darstellung von echten alizarinrot färbenden Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man Bz-5-halogen-2-carboxyaryl-1-aminoanthrachinone mit wassererziehenden Mitteln behandelt. —

Es ist ein Problem, das sich die Farbstoffchemie stellen mußte, einen Farbstoff herzustellen, der, wie Indigo anwendbar, Färbungen von der Nuance und Echtheit des Türkischrots liefert. Bisher war diese Aufgabe nicht gelöst worden, denn

weder unter den vom Thioindigo derivierenden Helindonfarbstoffen, noch auch unter den Indanthren- oder den Algolfarbstoffen sind solche, die einen Ersatz des Alizarinrots bedeuten. Neuerdings sind nun Anthrachinonacridone als Küpenfarbstoffe erkannt worden, und es wurde gefunden, daß unter den bisher unbekannten Anthrachinonacridonen, welche im Benzolkern substituiert sind, diejenigen mit Halogen in Parastellung zum Carbonyl ganz besonders wertvolle Produkte sind. Während das einfache Anthrachinonacridon trübe blaurote Färbungen liefert, sind überraschenderweise diejenigen, welche man mit den Bz-para-halogensubstituierten 1-Anthrachinonacridonen erhält, von der Nuance sowie Echtheit des Alizarinrots. (D. R. P. 245 875. Kl. 22b. Vom 27./1. 1910 ab. Ausgeg. 18./4. 1912.)

rf. [R. 1796.]

[By]. Verf. zur Darstellung von Alizarin, darin bestehend, daß man Anthrachinon bei Gegenwart von Anthrachinonsulfosäuren mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln mit Alkalilauge unter 50% Gehalt verschmilzt. —

Dieses Verfahren läßt sich sogar schon mit ziemlich verdünntem Alkali ausführen, es liefert in guter Ausbeute ein sehr reines Alizarin. Im Verlauf der Operation wird nur sehr wenig Anthrachinon aufgespalten. (D. R. P. 245 987. Kl. 22b. Vom 1./1. 1911 ab. Ausgeg. 22./4. 1912.)

rf. [R. 1793.]

[By]. Verf. zur Darstellung von Leukochinizarin, darin bestehend, daß man Purpurin bei Gegenwart von Borsäure mit sauren Reduktionsmitteln behandelt. —

Man erhält wesentlich bessere Resultate, als wenn man nach Pat. 89 027. Kl. 22 in saurer oder neutraler Lösung ohne Zusatz von Borsäure arbeitet. (D. R. P. 246 079. Kl. 12b. Vom 13./1. 1911 ab. Ausgeg. 23./4. 1912.)

rf. [R. 1787.]

[Gelgy]. Verf. zur Darstellung von chromlerbaren Triarylmethanfarbstoffen, darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von p-Chloromethyl-o-kresotinsäure oder p-Oxymethyl-o-kresotinsäure bzw. deren Anhydroverbindung auf mono- oder dialkylierte aromatische Amine oder deren in Parastelle freien Substitutionsprodukte erhältlichen, unsymmetrisch substituierten Diphenylmethanderivate durch Oxydation mittels Nitrosylschwefelsäure in die entsprechenden Hydrole überführt, diese mit aromatischen Oxy-carbonsäuren oder Naphtholsulfosäuren kondensiert und die entstandenen Leukokörper weiter zu den Farbstoffen oxydiert. —

Die erhaltenen Farbstoffe stellen in Form ihrer Ammonsalze rötlichbraune bis violett-schwarze, bronzeglänzende Pulver dar, welche sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter bis grüner, in verd. Natronlauge mit fuchsinroter bis violett-blauer Farbe lösen und Wolle aus saurem Bade in roten bis violetten Tönen anfärben, die durch Nachchromierung in lebhafte von Rotviolett bis zu Grünlichblau variierenden Färbungen von sehr guter Walkechtheit übergehen. (D. R. P. 245 769. Kl. 22b. Vom 16./7. 1910 ab. Ausgeg. 18./4. 1912.)

rf. [R. 1791.]

[By]. Verf. zur Darstellung grüner, Baumwolle direkt färbender Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man die durch gemeinsame Oxydation von

Aryl- α -naphthylaminen einerseits und p-Aminophenol oder dessen Substitutionsprodukten andererseits erhältlichen Indophenole bzw. die daraus durch Reduktion entstehenden Leukindophenole mit Alkalipolysulfiden, vorteilhaft in Gegenwart von Kupfer oder Kupferverbindungen, erhitzt. —

Es werden Farbstoffe erhalten, welche Baumwolle direkt in klaren gelb- bis bläulichgrünen Nuancen von hervorragenden Echtheitseigenschaften, insbesondere sehr großer Kochechtheit, anfärben. (D. R. P. 246 020. Kl. 22f. Vom 27. 8. 1909 ab. Ausg. 22./4. 1912.) *rf.* [R. 1797.]

[By]. **Verf. zur Darstellung von chlorhaltigen indigoiden Farbstoffen**, darin bestehend, daß man die durch Kondensation der reaktionsfähigen α -Derivate des Isatins oder seiner Kernsubstitutionsprodukte mit α -Naphthol erhältlichen indigoiden Farbstoffe mit Sulfurylchlorid behandelt. —

Es ist nach Patentschrift 168 683 bekannt, daß man Indigo durch Behandeln mit Sulfurylchlorid in Chlorderivate überführen kann, doch geht diese Chlorierung, wie auch schon in der betreffenden Patentschrift angedeutet ist, wenig glatt, und es ließ sich bei der bedeutend größeren Empfindlichkeit der α -Naphtholfarbstoffe gegen chemische Agenzien nicht vorhersehen, wie Sulfurylchlorid auf dieselben wirken würde. In der Tat ist auch hier ein Unterschied gegenüber dem Indigo zu beobachten, indem auch bei Anwendung eines Überschusses von Sulfurylchlorid nur eine Monochlorierung im Naphtholrest erfolgt, während der Isatinrest unsubstituiert bleibt. Die Farbstoffe sind mit den aus p-Chlor- α -naphthol erhältlichen identisch und geben auf der Textilfaser wertvolle violette bis blaue Nuancen. (D. R. P. 245 794. Kl. 22e. Vom 3. 3. 1911 ab. Ausg. 15. 4. 1912.) *rf.* [R. 1738.]

[Kalle]. **Verf. zur Darstellung indigoider Farbstoffe**. Vgl. Ref. Pat.-Ann. K. 46 260; S. 142. (D. R. P. 245 281. Kl. 22e. Vom 22. 11. 1910 ab. Ausg. 1. 4. 1912. Zus. zu 207 097 vom 9. 1. 1908.)

[Heyden]. **Verf. zur Darstellung von hochkonzentrierten festen, flüssigen oder pastenförmigen Indigweißpräparaten**. Vgl. Ref. Pat.-Ann. C. 19 948; S. 142. (D. R. P. 245 623. Kl. 12p. Vom 28. 10. 1910 ab. Ausg. 15. 4. 1912.)

[Heyden]. **Verf. zur Darstellung beständiger Kohlenäureadditionsprodukte von Indigweißpräparaten**. Vgl. Ref. Pat.-Ann. C. 20 105; S. 142. (D. R. P. 245 624. Kl. 12p. Vom 9. 12. 1910 ab. Ausg. 15. 4. 1912. Zus. zu 245 623 vom 28. 10. 1910.)

[Kalle]. **Verf. zur Darstellung eines roten Farbstoffes**. Ausbildung des Verfahrens des Patentes 198 864, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung eines weinroten Küpenfarbstoffes 3-Methyl-4-chlorphenylthioglykolsäure mit Schwefelsäure ohne oder mit Zusatz von die Kondensation fördernden Mitteln behandelt. —

Man erhält einen wertvollen Küpenfarbstoff, welcher sich z. B. (mit alkalischer Hydrosulfidlösung) zu einer Leukolösung verküpen läßt, aus der Baumwolle in rotvioletten, Wolle in weinroten, sehr echten Tönen angefärbt werden. Die Echtheit ist größer als die des Thioindigos. (D. R. P. 245 632. Kl. 22e. Vom 13./1. 1907 ab. Ausg. 13./4. 1912. Zus. zu 198 864 vom 18. 1. 1906. Diese Z. 21, 1570 [1908]. Frühere Zusatzpatente: 241 839, 245 630, 245 631.) *rf.* [R. 1741.]

[Kalle]. **Verf. zur Herstellung eines roten Farbstoffes**. Ausbildung des Verfahrens des Patentes 198 864, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung eines bordeauxroten Küpenfarbstoffes 3,4-Dichlorphenylthioglykolsäure mit Schwefelsäure ohne oder mit Zusatz von die Kondensation fördernden Mitteln behandelt. —

Der so erhaltene Farbstoff zeigt die Eigenschaft, auf Baumwolle in der Küpe kräftig und in bordeauxroten Tönen aufzuziehen, während die entsprechenden Farbstoffe, welche sich aus der 2,5- oder aus der 3,5-Dichlorphenylthioglykolsäure erhalten lassen, auf Baumwolle nur außerordentlich schwer aufziehen; auch zeichnen sich diese Färbungen durch außerordentliche Wasch- und Blutechtheit, z. B. im Vergleich zum Thioindigo, aus. Der Farbstoff zeigt ferner den Vorteil, daß er auf Wolle in demselben Bordeauxton aufzieht wie auf Baumwolle. (D. R. P. 245 633. Kl. 22e. Vom 13./1. 1907 ab. Ausg. 15. 4. 1912. Zus. zu 198 864 vom 18. 1. 1906. Frühere Zusatzpatente: 241 839, 245 630, 245 631, 245 632. Vgl. vorst. Referat.) *rf.* [R. 1740.]

[Kalle]. **Verf. zur Herstellung eines violettblauen Küpenfarbstoffes**, darin bestehend, daß man unter Benutzung des Verfahrens des Hauptpatentes 241 910 hier die Thioglykolsäuren von der Konstitution: $C_6(S \cdot CH_2(COOH(1) : H(2) : CH_3(3) : Hal.(4) : H(5) : OR(6))$ mit Chlorsulfonsäure behandelt. —

Man gelangt zu einem technisch besonders wertvollen violettblauen neuen Küpenfarbstoff. (D. R. P. 245 544. Kl. 22e. Vom 9./10. 1910 ab. Ausg. 15. 4. 1912. Zus. zu 241 910 vom 20. 3. 1907. Diese Z. 25, 141 [1912]. Frühere Zusatzpatente: 243 087, 244 615 und 244 616.) *rf.* [R. 1739.]

R. Sansone. **Notizen über die Beurteilung künstlicher Farbstoffe**. (Rev. mat. col. 15, 305 bis 309 [1911].) Angaben über die Prüfung der Farbstoffe auf Einheitlichkeit und Anleitung zur Anstellung der Versuche, auf Grund deren Seif-, Sodakoch-, Wasser-, Säure-, Reib-, Licht-, Hitzeechtheit usw. beurteilt werden. *rn.* [R. 1350.]

II. 19. Fabrikate der chemisch-technischen und Klein-Industrie.

L. H. Barkeland. **Neues über Bakelit**. (J. Ind. Eng. Chem. 3, 932 [1911].) Vortrag gehalten am 10./11. 1911 in der New England Section, Amer. Chem. Soc. und Soc. Chem. Industry, Boston. Vf. bespricht zunächst die Geschichte der Kondensation von Phenol und Formaldehyd, vor allem die Arbeiten von Ad. von Baeyer und seinen Schülern, von Kleeberg, Smith, Luft, Blumer, Story, De Laire u. a., um dann die Ergebnisse seiner eigenen systematischen Studien über diese Reaktion und die großen Erfolge des Bakelits in der Technik zu schildern. Ein großer Vorteil war die Einführung von basischen Stoffen als Kondensationsmittel an Stelle der anfänglich verwendeten Säuren. Zu einer Mischung von Phenolen und Formaldehyd werden geringe Mengen von Ammoniak, Alkalien, Aminen oder anderen basischen Stoffen zugesetzt und hieraus durch Erhitzen unlösliche und unschmelzbare Endprodukte gewonnen. Kocht man molekulare Mengen von Phenol

und Formaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak oder Natriumhydroxyd, so erhält man ein Produkt A, das durch den Handel in flüssiger und fester Form bezogen werden kann. Es ist das unmittelbare und erste Ergebnis der Kondensationsreaktion, bei welcher der Formaldehyd durch die Einwirkung auf Phenol den kohlenstoffhaltigen Kern seines Moleküls unter Abscheidung von Wasser vergrößert. Dieses anfängliche Kondensationsprodukt A ist löslich in Alkohol, Aceton und ähnlichen Lösungsmitteln. Manche Varietäten hiervon können lange Zeit ohne Veränderung gelagert werden. Es ist charakterisiert durch die Eigenschaft, sich bei weiterem Erhitzen durch Polymerisation in eine unschmelzbare, unlösliche Masse von großer Härte, den Bakelit C, zu verwandeln. Die Herstellung dieses Endproduktes ist das Hauptziel des ganzen Verfahrens. Das feste Produkt A erinnert in seinem Aussehen und in seiner Löslichkeit an das ähnliche, aber beliebig schmelzbare lösliche Harz „Novolak“. Lösliche schmelzbare Harze vom Novolaktypus können auch durch einfaches Kochen von überschüssigem Phenol mit Formaldehyd ohne Zusatz von Kondensationsmitteln hergestellt werden. Ein Zwischenprodukt zwischen A und C, der Bakelit B, ist für gewisse industrielle Zwecke sehr wertvoll, weil er trotz seiner Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit die Eigenschaft besitzt, in der Wärme zu erweichen und sich bei kombinierter Einwirkung von Hitze und Druck schweißen und formen zu lassen. Die schmelzbaren löslichen Harze sind nach *De Laire* Anhydride von Phenolalkoholen, bzw. Saligeno-Saligenine oder Saliretine, die zum Teil Phenole in fester Lösung enthalten. Ist schon das Rohprodukt Bakelit wegen seiner Haltbarkeit und Beständigkeit bei hohen Temperaturen, Unschmelzbarkeit, Härte, Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Agenzien einer außerordentlich vielseitigen Verwendbarkeit fähig, so ist dies noch weit mehr der Fall, wenn es mit strukturellen Füllmitteln, faserigen oder zelligen Bestandteilen verarbeitet wird. Im Gegensatz zu Celluloid und Kautschuk werden seine guten Eigenschaften durch solche Zusätze noch bedeutend erhöht. Vortr. demonstriert Knöpfe, Isolatoren, Phonographenplatten, Bürsten, Magnetverteiler, Messergriffe, gepreßte Platten und Galanteriewaren, die zum Teil heiß mit der hydraulischen Presse angefertigt sind. In der elektrischen Industrie dient Bakelit zur Herstellung von Schienenisierblöcken aus Asbest-Bakelit, von Kondensatoren, zu Bakelit-Pappe für elektrostatische Maschinen, zur Imprägnierung von Drahtspulen, Dynamos und Motoren, da er ein ausgezeichnetes Isoliermaterial und nebenbei auch ein guter, nicht schmelzender Wärmeleiter ist. Auch als Kitt findet er weitgehende Benutzung, entweder rein oder vermisch mit Asbest, Baryt, Ton oder Kiesel Erde. Weiter wird er als Überzug von Öfen, Trockenschränken, Dampfrohren und anderen Metallgegenständen gebraucht. Wegen seiner Beständigkeit eignet er sich auch als Auskleidung von Apparaten und Gefäßen, die mit Salzlösungen, Säuren, Chlor usw. in Berührung kommen.

Flury. [R. 1615.]

Rudolf Rausch, Wien. Verf. zur Herstellung eines Ersatzmittels für Schildpatt, Horn o. dgl. aus entfetteten, mittels Bürsten mechanisch gereinigten, gewaschenen, gefärbten und sodann gepreßten Horn- und Klauenabfällen, darin bestehend, daß die bei einer Temperatur von 100–150° und einem Druck von 150–200 Atm. aus den Abfällen gepreßten Platten aufeinanderfolgend in eine Lösung von Weinsteinsäure bzw. in Glycerin gelegt und sodann unter Erwärmen auf 40–50° nochmals gepreßt werden. —

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Schildpattimitationen, Kunsthorn o. dgl. wurden die in der Regel aus Abfallstoffen bestehenden Rohprodukte zwecks Überführung in einen knetbaren Zustand meist mit Säuren oder Alkalien behandelt, was den Nachteil hat, daß eine chemische Zersetzung stattfindet, welche dem Material schädlich ist. Um ein elastisches Produkt zu erzielen, wurde der Masse vor dem Pressen Glycerin beigegeben. Dies ist aber aus dem Grunde schädlich, weil das Glycerin beim darauffolgenden Pressen die Vereinigung der einzelnen Hornstücke verhindert, so daß ein nicht homogenes unansehnliches Material erzielt wird. Die vorliegende Erfindung bezweckt die Beseitigung dieser Nachteile. (D. R. P. 245 726. Kl. 39b. Vom 20./12. 1910 ab. Ausgeg. 15./4. 1912.)
aj. [R. 1701.]

Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co., Harburg a. Elbe. Verf. zur Herstellung elastischer hornartiger Massen aus Casein. Das durch Patent 241 887 geschützte Verfahren zur Herstellung elastischer hornartiger Massen aus Casein, dahin abgeändert, daß das Härtemittel dem Casein zugesetzt und die Mischung verknetet und gepreßt wird. —

Die besondere nachfolgende Härtung der aus Casein hergestellten Massen fällt dadurch vollständig fort. Es können so Gegenstände beliebiger Stärke hergestellt werden, welche den höchsten Anforderungen an Festigkeit, Haltbarkeit und Elastizität entsprechen. Als Härtemittel hat sich eine Hexamethylentetraminlösung, der man etwas Glycerin zufügt, als besonders geeignet erwiesen. (D. R. P.-Anm. B. 62 328. Kl. 39b. Eing. 13./3. 1911. Ausg. 14./3. 1912. Zus. zu 241 887; vgl. S. 236.)
H.-K. [R. 1267.]

Reks- und Handels-A.-G., Bremen. Verf. zur Herstellung von Linoleum-, Linkrusta- o. dgl. Massen. Vgl. Ref. Pat.-Anm. B. 61 337; S. 236. (D. R. P. 245 325. Kl. 39b. Vom 28./12. 1910 ab. Ausgeg. 1./4. 1912.)

Richard Rhönisch, Hamburg. Die Verwendung von auf die Knopflochränder gestellter Wäsche u. dgl. in geeigneter Verdünnung aufzubringenden, Feuchtigkeit anziehenden ungiftigen Chemikalien, wie z. B. Calciumchlorid. —

Dieses veranlaßt ein Weichwerden und Weichbleiben der gestärkten Knopflocher, die hierdurch gegen Zerreißen beim Eindringen des Knopfes geschützt werden. (D. R. P. 244 112. Kl. 8k. Vom 16./6. 1911 ab.)

rf. [R. 787.]