

seiner Rede zur Jubiläumsfeier der Firma am 1./11. 1908 aus, welcher sagt:

„Vorwiegend aber beruht der Erfolg unserer Unternehmung auf dem schönen harmonischen Verhältnis, in dem die Firma und ihre Mitarbeiter zueinander stehen, und auf der ethischen Grundlage der Erkennung der gegenseitigen Pflichten, welche Leiter und ihre Mitarbeiter durchdringen muß, denn Großes und Dauerndes ist zu allen Zeiten nur durch die Erkenntnis und Erfüllung der Pflichten, nicht der Rechte erzielt worden.“ —

Seine Arbeit war nicht darauf gerichtet, zu schaffen, um allein für sich zu gewinnen, sondern er stellte sich ganz in den Dienst der Allgemeinheit.

Seine Stiftungen für Kirche und Schule, für Volksbibliothek und Schwimmbad, für wissenschaftliche und künstlerische Zwecke reden für ihn eine laute Sprache.

Viel zu früh für seine Familie, zu früh für sein Werk und seine Mitarbeiter, zu früh für seine ganze Umgebung ist Fritz Vorster dahingeschieden.

Auch wir verlieren in ihm ein treues Mitglied

unseres Vereins, das erst vor kurzem wieder seiner Sympathie für den Verein tatkräftigen Ausdruck gab. Wir werden ihm ein ehrendes Andenken bewahren.  
Dr. K. [V. 59.]

#### Fachgruppe für analytische Chemie.

Ich bitte um baldige Einsendung der noch ausstehenden Beiträge für 1912. Die bis 1. September nicht eingegangenen Beiträge werden durch Nachnahme erhoben werden.

Rau, Stuttgart, Filderstrasse 21.

#### Bezirksverein Schweiz.

Vorsitzender: Prof. Dr. Rupe, Basel; Stellvertreter: Dr. R. Holverscheid, Rheinfelden; Schriftführer: Dr. A. Martin, Rheinfelden; Stellvertreter: Dr. J. Obermiller, Basel; Kassenswart: Dr. K. Engelhard, Rheinfelden; Beisitzer: Fr. Kuhn, Rheinfelden. Vertreter im Vorstandsrat: Prof. Dr. Rupe; Stellvertreter im Vorstandsrat: Dr. R. Holverscheid.

## Referate.

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

**Georg F. Jaubert. Die neuen Fortschritte der Wasserstoffherstellung für den militärischen Bedarf.** (Rev. chim. pure et appl. 13. 373—418, 429—433 [1911].)

**Lepsius. Über die technische Gewinnung und Verwendung von Wasserstoff.** (Vortrag in der Sitzung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes am 4./12. 1911. Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. 1912, 99—124.)

**Dr. Ing. Hugo Schellhaas, Heidelberg. Verh. zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf,** dadurch gekennzeichnet, daß man Acetylen mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur über Kalk leitet. —

Es wurde gefunden, daß  $C_2H_2$  beim Überleiten mit Wasserdampf über Kalk bei höherer Temperatur sich völlig in H und  $CO_2$  (bzw.  $CaCO_3$ ) umsetzt. Man muß nur sorgen, daß stets genügend Kalk, auf 1 Atom C 1 Atom Ca, vorhanden, und die Berührung des Wasserdampf- $C_2H_2$ -Gemisches mit dem Kalk möglichst innig ist. Zur Reaktion genügt schon dunkle Rotglut bis Rotglut. Man erhält bei Anwendung von technisch reinem  $C_2H_2$  äußerst reinen  $CO$ -freien zu Luftschiffahrtzwecken verwendbaren Wasserstoff. (D. R. P.-Anm. Sch. 34 724. Kl. 12i. Eing. 27./1. 1910. Ausg. 10./6. 1912.)

H.-K. [R. 2620.]

**Dr. Nicodem Caro, Berlin. Verh. zur kontinuierlichen Herstellung von Wasserstoff durch abwechselndes Überleiten von Wasserdampf über in geeigneten Kammern befindliches Eisen und Reduktionsgasen über das bei der Einwirkung des Wasserdampfes aus dem Eisen gebildete Eisenoxyd,** dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig mit der Reduktion des Eisenoxyds durch Wassergas eine

Überhitzung des gesamten reduzierten Eisens durch Verbrennung eines Teiles des angewendeten Wassergases an verschiedenen Stellen der Kammer herbeiführt. —

Es ist auf diese Weise durch Verwendung des Wassergases zur Reduktion und unter gleichzeitiger Verbrennung eines Teiles dieses Gases gelungen, die Gaserzeugungsperiode ganz bedeutend zu verlängern und dadurch eine größere Leistungsfähigkeit der Apparatur zu erzielen. Das Verfahren wird zweckmäßig ausgeführt in gemauerten, außen mit Eisenbelag armierten Kammern, denen durch besondere Leitungen in dem unteren Teile Luft (zur Heizung) und Wassergas (zur Reduktion) zugeführt wird. In der einen Seitenwandung sind übereinander angeordnete Düsen angebracht, durch die während des Reduktionsprozesses nach und nach (von unten ausgehend) geringe Mengen Luft zuströmen, je nachdem der Reduktionsprozeß sich nach oben fortgepflanzt hat. (D. R. P. 249 269. Kl. 12i. Vom 30./8. 1910 ab. Ausg. 12./7. 1912.)  
r/. [R. 2851.]

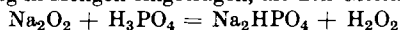
**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg. Verh. zur Darstellung von festen, haltbaren, mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefernden Gemischen.** Abänderung des durch die Patente 243 368 und 245 221 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man statt der teilweise entwässerten Perborate teilweise entwässerte Percarbonate oder Superoxyde, mit Ausnahme der Alkalisuperoxyde, verwendet. —

Während die Percarbonate auch der Alkalien nach ihrer teilweisen Entwässerung für die vorliegenden Zwecke zu benutzen sind, sind die Superoxyde der Alkalien vom vorliegenden Verfahren auszuschließen. Es ist auch bereits bekannt (Patentschrift 93 314. Kl. 30), daß die Superoxyde der Alkalien, z. B.  $Na_2O_2$ , durch feste saure Substanzen

zersetzt werden. Dagegen wurde gefunden, daß die anderen Superoxyde, z. B. die der alkalischen Erden, des Magnesiums und der Schwermetalle, wenn ihnen ein Teil ihres Krystallwassers genommen wird, mit sauren Substanzen haltbare Gemische liefern. (D. R. P. 247 988. Kl. 12i. Vom 12./3. 1910 ab. Ausgeg. 10./6. 1912. Zus. zu 243 368 vom 15./4. 1908. Vgl. S. 503.) *rf.* [R. 2732.]

**Dr. Ing. Walter Friederich Worms. Verf. zur Herstellung von hochprozentigem, chemisch reinem Wasserstoffsperoxyd** durch Umsetzung von Natriumsperoxyd mit Phosphorsäure und Destillieren der erhaltenen, abfiltrierten Lösung. —

$\text{Na}_2\text{O}_2$  wird in Phosphorsäure oder  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung in Mengen eingetragen, die den Gleichungen



$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  entsprechen. Die Ausscheidung des Phosphates kann durch Kühlung vermehrt, und das ausgeschiedene  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  durch Versetzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (und Abfiltrieren des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  zurückverwandelt werden. Es ist so etwa 10- bis 20%iges Roh- $\text{H}_2\text{O}_2$  unmittelbar gewinnbar, woraus nach Ansäuern mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Destillation das reine  $\text{H}_2\text{O}_2$  gewonnen wird. (D. R. P.-Anm. F. 32 880. Kl. 12i. Eingr. 14./8. 1911. Ausg. 10./6. 1912.) *H.-K.* [R. 2619.]

**Hannoversche Steinholzfabrik „Fama“ G. m. b. H., Hannover. Verf. zur Herstellung von Trockenflächen für Salinen und verwandte Betriebe**, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche aus Steinholz bzw. Asbestkünstholz gebildet wird, zum Zwecke, ein Aufbrennen oder Verunreinigen des Trockengutes zu verhindern. —

Zurzeit sind Siedesalztrockenpfannen mit gußeiserner Oberfläche in Gebrauch. Diese werden, um das zu trocknende Salz vor Rost zu schützen, mit Solkalkmilch oder Salzschlamm überzogen. Auf dieser dünnen Schutzdecke muß man allmählich noch weiteres Salz aufbrennen lassen, um die Isolierschicht, welche den Rost abhalten soll, zu stärken. Diese wächst nun infolgedessen von Werk zu Werk bis zu einer so beträchtlichen Stärke an, daß sie endlich ausgegraben werden muß, weil der Wärmedurchlaß zu gering wird. Diese Art der Isolierung ist daher mit einem Übermaß von Arbeit, einem Effekt- und Salzverlust verbunden und wirkt endlich auch auf die Qualität des Salzes dadurch ungünstig ein, daß durch die starke Bearbeitung desselben der Krystallganz verloren geht. Auf einzelnen Salinen sind die Trockenpfannenflächen aus Eisenblech hergestellt. Diese werden durch einen Leinölansrich vor Rost geschützt. Dieser Überzug muß häufig wiederholt werden und wirkt durch seinen unangenehmen Geruch ungünstig auf das Salz ein. Weiter sind vereinzelt auch Trockenpfannen mit Kalkstein-, Sandstein- und Zementoberfläche im Gebrauch gewesen und teils noch im Gebrauch. Auf diesen mineralischen Flächen brennt das Salz in besonders starkem Maße auf. Außerdem haben die Sandsteinoberflächen noch den Übelstand aufzuweisen, daß sie leicht abblättern. Zeichnungen bei der Patentschrift. (D. R. P. 247 007. Kl. 12i. Vom 4./6. 1911 ab. Ausgeg. 17./5. 1912.) *aj.* [R. 2252.]

**The United Alkali Co. Ltd., Liverpool, Engl. Verf. zur Gewinnung von Soda aus Rohsoda**, da-

durch gekennzeichnet, daß die den Carbonatoren entstammenden Laugen von ihrem Bicarbonatgehalt befreit und darauf in den Auslaugekästen benutzt werden. —

Die vorliegende Erfindung betrifft die Fabrikation von Soda aus Rohsoda (black-ash) und die Gewinnung von Schwefel aus den hierbei sich ergebenden Rohsodarückständen durch Mischen derselben mit Wasser und Behandlung der Mischung mit Kohlensäure. Sie bezweckt eine derartige Benutzung der aus dieser Behandlung der Rückstände sich ergebenden Laugen, daß der Sodaverlust vermindert und an Wasser gespart wird. Gemäß der üblichen Arbeitsweise wird nach der Entfernung des Schwefels der Inhalt der Carbonatoren, in denen das Gemisch von Rohsodarückständen und Wasser mit Kohlensäure behandelt wird, ausgeblasen und der flüssige Anteil, der einen beträchtlichen Gehalt von löslicher Soda aufweist, laufen gelassen. Es wurde bereits behufs Rückgewinnung dieses Sodagehaltes vorgeschlagen, die genannten Laugen zum Auslaugen frischer Mengen von Rohsoda zu benutzen; der Versuch hat indes diese Art der Verwertung als unbrauchbar erwiesen, weil die dabei erhaltenen Laugen eine so große Menge von oxydierbaren Schwefelverbindungen enthalten, daß die vermehrte Ausgabe für Zink und Salpeter, welche hierdurch für die Fabrikation von kaustischem Natron erforderlich wird, den Vorteil, der aus der Verminderung des Sodaverlustes und des Wasserverbrauches sich ergibt, vollständig oder doch nahezu aufhebt. Es wurde nun gefunden, daß eine der Hauptursachen für die Gegenwart so großer Mengen von oxydierbaren Schwefelverbindungen darin besteht, daß die den Carbonatoren entstammende Lauge das kohlen-saure Natron sowie auch eine geringe Menge Kalk in der Form von Bicarbonat gelöst enthalten, und daß nun diese Bicarbonate in den Auslaugekästen mit dem in den Rohsodarückständen enthaltenen Schwefelcalcium reagieren. (D. R. P. 247 006. Kl. 12i. Vom 6./8. 1911 ab. Ausgeg. 17./5. 1912.) *aj.* [R. 2171.]

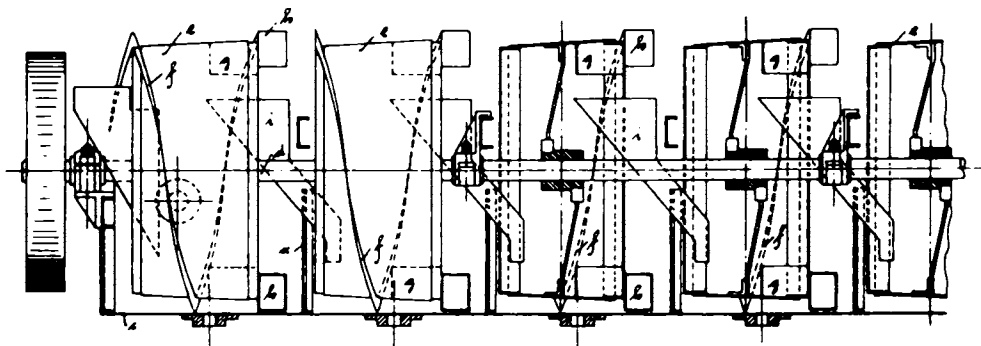
**[Griesheim-Elektron]. Verf. zur Gewinnung von wasserfreiem Ätznatron**, dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnliche Ätznatronlauge des Handels bis zur reichlichen Bildung von wasserfreien Ätznatronkrystallen einengt, unter Umrühren zu einem dicken Brei erstarren läßt und zu diesem Brei langsam unter Rühren niedrigprozentige Ätznatronschmelze zugibt, dann den Brei bei einer Temperatur schleudert, bei der die zugegebene Schmelze noch flüssig ist. —

Werden Ätznatronschmelzen beim Abkühlen in Bewegung gehalten, so scheiden sich nach und nach Krystalle von wasserfreiem Ätznatron und von Ätznatron mit 1 und 2 Molekülen Wasser aus, und es entsteht allmählich ein Krystallbrei, der erst bei weiterem Abkühlen zu einer trockenen Krystallmasse erstarrt. Will man direkt reines Ätznatron, d. h. Krystalle von 100% NaOH gewinnen, so muß man mit der Konzentration der Ätznatronlauge etwa bis 90% gehen, wenn man eine lohnende Ausbeute an diesen Krystallen erhalten will. Eine Ätznatronschmelze von 90% wird jedoch beim Erkalten unter Bewegung nahe bei 200° so festkörnig, daß eine Trennung von Krystallen und Mutterlauge nicht mehr möglich ist. Bei 220 bis 230° ließe sich

wohl noch eine Trennung der bei dieser Temperatur schon reichlich ausgefallenen Ätznatronkrystalle von der Mutterlauge ausführen. Die Trennung bei dieser hohen Temperatur scheitert jedoch an technischen Schwierigkeiten. So ist es z. B. nicht möglich, eine laufende Zentrifuge gleichmäßig auf einer so hohen Temperatur zu halten. Wider Erwarten

Gegenstrom zur zickzackartig fließenden Decklauge zu führen und außerdem den noch im Chlorkalium vorhandenen Schlamm so aufzuwirbeln, daß ihn die Decklauge mitnehmen kann. —

Die Kosten einer Anlage des neuen Systems betragen etwa 8000 M., also etwa 8—10% einer bisher üblichen Anlage. Während der Deckprozeß



tritt bei Zusatz von dünnerer Ätznatronschmelze nur eine geringe Wiederauflösung der gebildeten wasserfreien Krystalle ein. Man kann dann mit der Temperatur so tief herabgehen, daß die Trennung der Krystalle von der Mutterlauge keine technischen Schwierigkeiten mehr bietet. (D. R. P. 247 896. Kl. 12l. Vom 24./12. 1908 ab. Ausgeg. 7./6. 1912.)

rf. [R. 2734.]

**A. Wernicke, Halle a. S. Verf. zum kontinuierlichen Lösen von chlormagnesiumhaltigen Kalirohsalzen** in einem kontinuierlich nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Löseapparat, der in beliebig viele Abteilungen geteilt ist, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer mittleren Lösungsabteilung eine solche Menge der Lösung zur direkten Chlorkaliumkrystallisation abgezogen wird, daß der in die erste Löseabteilung gelangende Lösungsrest durch das dort kontinuierlich eingebrachte Rohsalz von so viel Chlorkalium befreit wird, daß er nach dem Verlassen der ersten Löseabteilung und nach der bei der Abkühlung hierauf erfolgenden Ausscheidung von künstlichem Carnallit keinen wesentlichen Gehalt an Chlorkalium aufweist. —

Der Chlorkaliumgehalt dieser Mutterlauge ist dann so gering, daß bei normalen Kohlenpreisen eine Verdampfung der Lauge, um das darin gelöste Chlorkalium noch zu gewinnen, nicht mehr rentabel ist. Bei dem heute üblichen Chlorkaliumdarstellungsverfahren aus Rohcarnallit kann man ohne Verdampfung nicht auskommen. (D. R. P. 247 989. Kl. 12l. Vom 22./9. 1908 ab. Ausgeg. 10./6. 1912.)

rf. [R. 2736.]

**A. Wernicke, Halle a. S. Vorrichtung zum kontinuierlichen Decken von Chlorkalium unter Benutzung des Gegenstromprinzips**, dadurch gekennzeichnet, daß in einem durch Scheidewände a, die gegeneinander versetzte Aussparungen an ihrer Oberkante haben, in Abteilungen geteilten Trog c durch eine gemeinsame Welle d angetriebene konische Trommeln e sich drehen, die an ihrer Außenwand schraubenförmig gewundene Flacheisen f zum Transport von ausgefalltem Chlorkalium und außerdem innen und außen Becher g, h mit Lochungen tragen, wobei die Drehung der Trommeln dazu dienen soll, das Chlorkalium im

für 98%iges Chlorkalium nach dem alten Verfahren etwa 5 Stunden dauert, ist er mit der neuen Vorrichtung in ebensoviel Minuten beendet. Außerdem wird ein völlig schlammfreies Produkt erzeugt. Es hat sich ferner gezeigt, daß in der neuen Deckvorrichtung eine höher gesättigte Steinsalzlösung erzielt werden kann, als dies bei den bisher üblichen Deckverfahren möglich ist. Bei größeren Fabriken, die viel 98%iges Chlorkalium herstellen, bedeutet das eine Verdampfungersparnis von 100 cbm Wasser und mehr in 24 Stunden. (D. R. P. 248 462. Kl. 12l. Vom 7./6. 1908 ab. Ausgeg. 20./6. 1912.)

rf. [R. 2867.]

**Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Dr. Anton Messerschmitt, Stolberg (Rheinl.). 1. Verf. zum Aufschließen alkalihaltiger Silicatgesteine mittels Kalk**, dadurch gekennzeichnet, daß hierzu der bei der Fabrikation der kaustischen Soda oder beim Leblanc-Sodaverfahren oder bei ähnlichen Verfahren abfallende Kalkschlamm Verwendung findet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kalkschlamm das aufzuschließende Silicatgestein in Pulverform einverleibt wird, worauf die so erhaltene plastische Masse geglättet wird. —

Das Verfahren bedeutet eine neue Ausbildung des Leblanc- und ähnlicher Verfahren, bei welchen große Mengen kohlenaurer Kalk abfallen und zugleich die Lösung der Aufgabe, Alkalisalze aus alkalihaltigen Silicatgesteinen in wirtschaftlich verwertbarer Weise zu gewinnen. (D. R. P.-Anm. C. 20 712. Kl. 12l. Eingr. 23./5. 1911. Ausgel. 6./6. 1912.)

H.-K. [R. 2713.]

**Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Dr. Anton Messerschmitt, Stolberg (Rheinl.). 1. Verf. zur Gewinnung reiner Kali- und Natronverbindungen aus Silicaten und zur Aufarbeitung der hierbei entstehenden Rückstände**. Verfahren zur Gewinnung reiner Kali- und Natronverbindungen aus durch alkalische Aufschließen von Silicatgesteinen entstandenen Gemischen von Alkaliverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zuführung des entsprechenden Äquivalentes  $\text{NO}_3$ -Ionen die abgespaltenen Alkalien ganz oder teilweise in Nitrate verwandelt.

2. Verfahren zur Überführung der Alkalisalze in Nitrates nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der alkalischen Rohlauge eine den vorhandenen Alkalien äquivalente Menge eines Erd- oder Schwermetallnitrates (z. B. Calciumnitrat) bzw. Salpetersäure oder nitrose Gase zufügt.

3. Verfahren zur Überführung der Alkalisalze in Nitrates nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man der alkalischen Rohlauge, ohne vorherige Trennung derselben von dem ungelösten Silicatalkschlamm, eine den vorhandenen abgespaltenen Alkalien äquivalente Menge eines Erd- oder Schwermetallnitrates (z. B. Calciumnitrat) bzw. Salpetersäure oder nitroser Gase zufügt und dann die Alkalilösung vom unlöslichen Rückstand trennt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die nitrosen Gase direkt auf das feste, die Gesamtmenge des Gesteinsalkalien enthaltende Aufschlußprodukt einwirken läßt und die reine Alkalilösung vom unlöslichen Rückstand trennt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein Überschuß von  $\text{NO}_3$ -Ionen zugefügt wird, worauf soviel Schlamm bzw. Rohlauge zugegeben wird, daß die in Lösung gegangenen fremden Basen wieder ausfallen.

6. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kaliumnitrat neben Ätznatron nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nur so viel Calciumnitrat oder anderes Nitrat (Na-Nitrat), freie Salpetersäure oder nitrose Gase zusetzt, als dem vorhandenen Kaligehalt äquivalent ist. —

Hiernach gelingt die Zerlegung der durch Aufschließen von Silicatgesteinen mit Kalk oder Kalkverbindungen erhaltenen Gemische von Alkaliverbindungen in reine Kali- und Natronverbindungen. (D. R. P.-Anm. C. 20 714. Kl. 12. Eingr. 23./5. 1911. Ausg. 17./6. 1912.) H.-K. [R. 2714.]

**Henkel & Co., Düsseldorf.** 1. Verf. zur Überführung von Alkalisilicatlösungen in trockene, staubförmige, leicht lösliche Produkte, dadurch gekennzeichnet, daß man unter hohem Druck stehende, bei hoher Temperatur konzentrierte, heiße, zähflüssige Alkalisilicatlösungen durch plötzliche Druckentlastung in Form eines feinen Staubes mit kalter Luft in Berührung bringt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durch feine Öffnungen aus dem Druckbehälter ausströmende Staub, bevor er auf den Boden fällt, mit Hilfe eines Ventilators oder einer ähnlich wirkenden Vorrichtung eine Strecke weit fortbewegt wird. —

Aus diesem bisher nur für Seifenmassen bestimmten Verfahren war nicht ohne weiteres zu entnehmen, daß die sehr schwierig zu behandelnden Alkalisilicate sich auf ähnliche Weise in eine feinkörnige Form überführen lassen, ohne ihre Löslichkeit einzubüßen. Die bisher zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen Verfahren waren praktisch schwer ausführbar und ergaben kein brauchbares Resultat. (D. R. P. 249 222. Kl. 12. Vom 21./4. 1910 ab. Ausg. 13./7. 1912.) rf. [R. 2852.]

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg.** Verf. zur Darstellung von Calcium-

perborat durch Umsetzung von Calciumsalzen mit Alkaliperborat oder solches bildenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Umsetzung in Gegenwart einer zur vollständigen Lösung der beiden Fällungskomponenten nicht genügenden Menge Wassers oder nur in Gegenwart von Krystallwasser oder von der Hydrolyse des sich bildenden Calciumperborats hindernden Substanzen durchführt. —

Wenn das Calciumperborat als solches fertig vorliegt, so ist es gegen Wasser viel weniger empfindlich, und man kann es daher mit reichlich Wasser vermischen, um das Kochsalz auszulaugen. Es zeigt sich, daß also nur bei der eigentlichen Bildung des Calciumperborats das Wasser von erheblicher hydrolytischer Einwirkung ist. (D. R. P. 248 683. Kl. 12. Vom 23./1. 1910 ab. Ausg. 28./6. 1912.)

rf. [R. 2872.]

**Dmitry Alexandrowitch Peniakoff, Brüssel.** Verf. zur ununterbrochenen Gewinnung von Alkalialuminaten aus einem Gemenge von tonerdehaltigen Mineralien, Alkalisulfat und Kohle oder Sulfiden, unter Wiedergewinnung des Alkalisulfats durch Überleiten der aus dem Calcinerraum entweichenden, an schwefliger Säure reichen Gase, ev. nach Zumischung von Luft und Wasserdampf, über mit eisenhaltigem Bauxit oder einem anderen tonerde- und eisenhaltigen Material vermisches Alkalichlorid, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Prozesse in hintereinander geschalteten Drehrohröfen ausgeführt werden. —

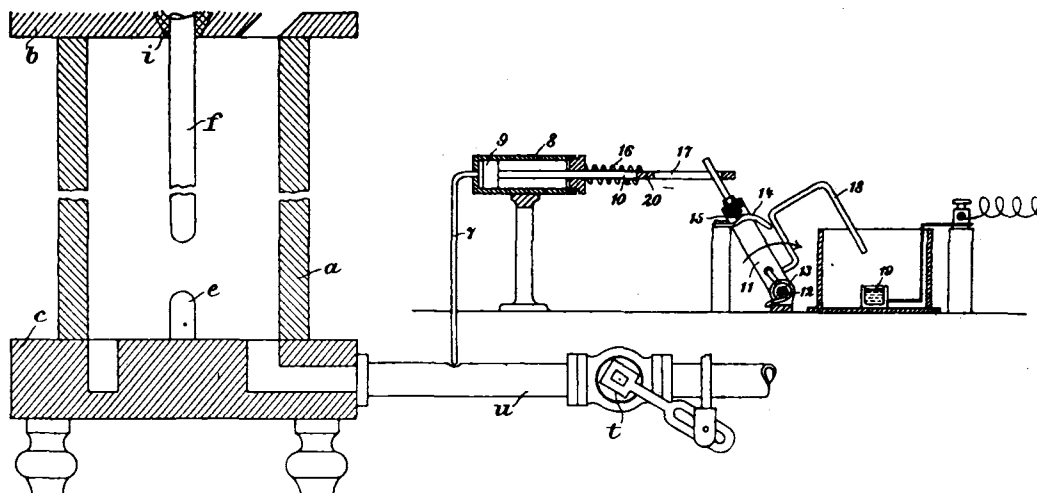
Der in üblicher Weise auf Rollen gelagerte Ofen besteht aus einem langen Rohr aus Schmiedeeisen oder Gußeisen, das leicht geneigt und im Innern mit feuerfestem Material ausgekleidet ist. Das zu calcinierende Material wird ununterbrochen am erhöhten Ende des Ofens eingeführt, während das Brennmaterial am entgegengesetzten Ende zur Einführung gelangt, indem man entweder ein Gas verbrennt oder, was vorzuziehen ist, Kohlenstaub einbläst oder ein flüssiges Brennmaterial, wie Roh-naphtha oder andere Mineralöle, Teer oder Teerdestillationsprodukte, mit Hilfe von Druckluft oder Dampf zerstäubt. Das zu calcinierende Gemenge wird bei seinem Durchgang durch den Ofen automatisch und ununterbrochen umgerührt und gelangt zu immer heißer werdenden Stellen, bis es endlich in vollkommen calciniertem Zustande am unteren Rohrende austritt. Hier gelangt das Gemenge nach einem zweiten sich drehenden, geneigten Rohr, in dem es durch einen Luftstrom abgekühlt wird; die hierbei erhitzte Luft dient dann wieder zur Unterhaltung der Verbrennung, so daß die dem Ofen entzogene Wärme zum größten Teil wiedergewonnen wird. Das in dieser Weise calcinierte und abgekühlte Material wird selbsttätig ausgeladen und fällt ununterbrochen aus dem Kühlrohr in Wagen oder in Elevatoren. (D. R. P. 247 763. Kl. 12m. Vom 5./4. 1908 ab. Ausg. 6./6. 1912.) rf. [R. 2737.]

**Dr. Fritz Bräunlich, Meuselbach i. Thür.** Verf. zur Herstellung einer gasförmigen Zinnverbindung. Abänderung des Verfahrens gemäß Anmeldung B. 61 383 dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Einwirkung eines Gemenges von Chlor und Sauerstoff oder Luft auf eine Mischung von Zinn-dioxyd und Kohle bei erhöhter Temperatur neben Zinnchlorid entstehende gasförmige Zinnverbindung

vom Zinnchlorid getrennt und für sich aufgefangen wird. —

Aus der früheren Anmeldung des gleichen Anmelders ist es bekannt geworden, daß ein Gemenge von  $\text{SnO}_2$  und Kohle beim Erhitzen auf  $250\text{--}350^\circ$  in einem Gemisch von 4—5 Vol.-Teilen

Lichtbogen abreißt, so ziehen die Zugfedern 16 die Kolbenstange 10 wieder nach links, da in der Luftpumpe kein Druck mehr vorhanden ist. Hierbei nimmt die Kolbenstange den Hochspannungsschalter mit und dreht diesen in die in der Figur gezeichnete Stellung zurück. Die Enden des Kon-



$\text{Cl}_2$  und 1 Vol.-Teil  $\text{O}_2$  oder von 2 Vol.  $\text{Cl}_2$  und 1 Vol. Luft unter Bildung von Zinntetrachlorid reagiert. Als Nebenprodukt entsteht hierbei in geringen Mengen eine gasförmige Zinnverbindung, die in der gekühlten, zur Aufnahme des Zinntetrachlorids bestimmten Vorlage sich nicht kondensiert, sondern als Gas entweicht. Nach vorliegendem Verfahren entsteht bei  $350\text{--}450^\circ$  diese gasförmige Zinnverbindung als Hauptprodukt. Sie wird durch Wasser allmählich, rascher durch verdünnte Alkalien unter Abscheidung von Zinnoxiden zersetzt und verbrennt angezündet unter Bildung eines weißen Rauches von Zinnoxid. (D. R. P.-Anm. B. 64 285. Kl. 12n. Eingr. 18./8. 1911. Ausg. 11./7. 1912.)

Sf. [R. 2804.]

**Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg.** 1. Verf. zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Flammenbogen, Zusatz zu Patent 242 210, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden komprimierten Gase jedesmal nur langsam in das Reaktionsgefäß a eingelassen werden und durch den hierbei allmählich wachsenden Druck der Hochspannungsschalter 11, 18 für den Lichtbogenstrom erst in dem Moment, wenn das Reaktionsgefäß a vollständig mit dem komprimierten Gas angefüllt ist, selbsttätig eingeschaltet wird, so daß das Reaktionsgefäß jedesmal beim Einstromen der komprimierten Gase gekühlt, die letzteren vorgewärmt und der Stromverbrauch verringert wird.

2. Einrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch den beim langsamen Einstromen der komprimierten Gase wachsenden Druck der den Hochspannungsschalter 11, 18 erfassende Kolben 9 einer an die Zuführungsleitung u für diese Gase angeschlossenen Luftpumpe 8 vorwärts bewegt wird und in seiner Endstellung den Hochspannungsschalter umlegt. —

Wenn nach Erreichung des Druckmaximums im Reaktionsgefäß die Reaktionsgase plötzlich zur Expansion gebracht werden, wodurch auch der

taktbügels 18 sind also wieder aus den Quecksilbergefäßen herausgezogen worden, und der Strom ist ausgeschaltet. (D. R. P.-Anm. D. 25 518. Kl. 12h. Eingr. 18./7. 1911. Ausg. 20./5. 1912. Zus. zu 242 210; vgl. S. 327.)

aj. [R. 2159.]

**Société Générale des Nitrures, Paris.** Verf. zur Herstellung von Gemischen von Stickstoff und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß Wassergas und Generatorgas vereinigt und über erhitztes Kalkhydrat oder erhitzten Natronkalk geleitet werden. —

Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff von bestimmter Zusammensetzung. Hat man z. B. ein Gas von der Zusammensetzung: Stickstoff 70, Kohlenoxyd 27, Kohlensäure 3, so wird die Zusammensetzung nach dem Übergang über das Kalkhydrat ungefähr sein: Stickstoff 70, Wasserstoff 27. (D. R. P. 248 290. Kl. 12i. Vom 2./9. 1910 ab. Ausg. 18./6. 1912.)

rf. [R. 2838.]

[R.] 1. Verf. zur katalytischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Verwendung reinen Eisens als Kontaksubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kontaktmasse Eisen bzw. Eisennitrid verwendet, welches bei relativ niedrigen, zweckmäßig nicht oberhalb  $600^\circ$  liegenden Temperaturen aus seinen Verbindungen hergestellt wurde.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man reines Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd usw. in das Kontaktrohr einfüllt und das Stickstoff-Wasserstoffgemisch bei relativ niedrigen Temperaturen, zweckmäßig nicht über  $600^\circ$ , überleitet.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kontaktmasse ein solches reines Eisen bzw. reines Eisennitrid verwendet, welches bei relativ niedriger, zweckmäßig nicht oberhalb  $600^\circ$  liegender Temperatur aus einem Eisenoxyd hergestellt wurde, das aus reinem Eisen oder reinem Eisenoxyd durch Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff oder im Falle der Verwendung von Eisenoxyd auch bei dessen Ab-

wesenheit auf hohe Temperaturen, zweckmäßig zum Schmelzen, gewonnen ist. —

Es wird eine wesentliche Beschleunigung der Ammoniakbildung schon bei relativ niedrigen, erheblich unterhalb 900° liegenden Temperaturen erreicht. Besonders wirksames Material erhält man nach Anspruch 3. Unter Umständen ist es vorteilhaft, das aus diesen Oxyden erhaltene Eisen nochmals oder mehrfach der Oxydation und Reduktion zu unterwerfen, wobei die niedrige Temperatur lediglich bei der letzten Reduktion innegehalten werden muß. (D. R. P. 247 852. Kl. 12k. Vom 30./11. 1910 ab. Ausgeg. 10./6. 1912.) *rf.* [R. 2733.]

**Louis Pettit Devaucelle, Paris. Verf. zur Herstellung von Ammoniak aus Alkali- oder Erdalkalicyaniden** durch Einwirkenlassen von Stickstoff oder einem Gemisch von Stickstoff und Kohlenwasserstoff und Wasserdampf auf ein Gemisch von kiesel-säure- oder tonerdefreier Kohle und Salzen oder Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien, dadurch gekennzeichnet, daß auf das in dichten, nicht porösen Stücken zur Verwendung gelangende Gemisch Stickstoff oder ein Gemisch von Stickstoff und Naphthalin und Wasserdampf abwechselnd zur Einwirkung kommen, wodurch eine Reaktion nur jeweils an der Oberfläche dieser Stücke auftritt und so mehrmals an dem gleichen Material ausgeführt werden kann. —

Zweck und Wirkung des Verfahrens ist es, in dem Gemisch eine schichtweise Cyanidbildung hervorzurufen und jede so gebildete Cyanidschicht jedesmal durch Wasserdampf zu zersetzen, um Ammoniakgas zu erhalten. (D. R. P. 247 451. Kl. 12k. Vom 4./2. 1911 ab. Ausgeg. 29./5. 1912.)

*aj.* [R. 2295.]

**F. W. Frerichs. Herstellung und Prüfung von Transportzylindern für wasserfreies Ammoniak.** (Vers. Am. Inst. Chem. Eng., Washington. 20./12. 1911.) Vf. bespricht die seit dem 1./10. 1911 in den Ver. Staaten in Kraft getretenen Bestimmungen für den Versand von komprimierten und flüssigen Gasen, sowie die Spezifikationen für Ammoniakzylinder. Die Herstellung der Röhren und Zylinder wird beschrieben, ferner die Ausführung der vorgeschriebenen Druckproben. Eine vom Vf. ausgeführte Zerreißungsprobe, bei welcher ein Zylinder durch Luftpressung zum Platzen gebracht wurde, hat ergeben, daß dabei keine Zersplitterung eintritt. Eine Fallprobe, bei welcher ein Gewicht von der Schwere eines mit Ammoniak gefüllten Zylinders auf einen wagerecht gelegten Zylinder fallen gelassen wurde, verursachte nur eine Einbiegung des letzteren, keine Explosion. *D.* [R. 1712.]

**Martin Wendriner, Zabrze, Oberschlesien. Verf. zur Herstellung von neutralem Ammoniumsulfat durch Decken des Rohproduktes,** gekennzeichnet durch die Verwendung einer ammoniakalischen gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat als Deckflüssigkeit. Vgl. Ref. Pat.-Anm. W. 34 730; diese Z. 24, 661 (1911). (D. R. P. 247 808. Kl. 12k. Vom 22./4. 1910 ab. Ausgeg. 6./6. 1912.)

**[Heyden]. Verf. zur Darstellung von Alkali-amid aus Alkalimetalllegierung und Ammoniak,** dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalimetalllegierung in kleine Teile zerlegt und in diesem Zustande der Einwirkung des Ammoniaks aussetzt. —

Eine besonders einfache Ausführungsform des

Verfahrens besteht darin, daß man die geschmolzene Legierung, z. B. 6%iges Bleinatrium, auf eine schnell rotierende Scheibe, die sich in der Mitte des Reaktionsgefäßes befindet, fließen und durch die Zentrifugalkraft an die Wandungen des Gefäßes schleudern läßt. Dabei tritt eine Zerteilung in kleine Teile ein. Das hinzugeleitete Ammoniakgas wird fast momentan aufgebraucht; am Boden des Gefäßes sammelt sich das geschmolzene Blei und darüber das Natriumamid an. Die Reaktion zwischen den in einzelne Teile zerschleuderten Alkalilegiierungen und Ammoniak ist eine so rapide, daß es nicht erforderlich ist, Gegenstromapparaturen anzuwenden, um eine totale Ausnutzung des Ammoniaks zu gewährleisten. Das neue Verfahren ermöglicht die Herstellung von Alkaliamid in glattester Weise aus den elektrolytisch so leicht herstellbaren billigen Alkalilegiierungen und bedeutet einen wichtigen technischen Fortschritt in der Fabrikation dieser so wichtigen Produkte. (D. R. P.-Anm. C. 21 222. Kl. 12i. Eingr. 4./11. 1911. Ausgeg. 23./5. 1912.) *Sf.* [R. 2416.]

**All Sinding Larsen und Ole Johannes Storm, Kristiania. 1. Verf. zur Bildung und Verwertung von Luftstickstoff,** darin bestehend, daß oxydische Rohmaterialien (natürlichen oder technischen Ursprunges), vorzugsweise solche, deren Hauptbestandteile Kieselsäureanhydrid oder Titansäure sind, unter Erhitzung und in Gegenwart von reduzierenden Mitteln außer Wasserstoff mit Halogen oder Schwefel oder leicht Halogen oder Schwefel abgebenden Gemischen oder Verbindungen behandelt werden, wobei die gebildeten Halogen- oder Schwefelverbindungen unmittelbar oder erst nach vorheriger Trennung von den Nebensstoffen unter Luftabschluß bei höherer Temperatur mit Stickstoff behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffbehandlung in Gegenwart von Kohlenoxyd erfolgt. —

Hierbei ersetzt der Stickstoff das Halogen oder den Schwefel. Das abgeschiedene Halogen bzw. der Schwefel wird sodann in freiem Zustande oder an andere vorhandene Reagenzien (CO, S usw.) gebunden und in der ersten Stufe des Verfahrens wieder benutzt. (D. R. P. 249 246. Kl. 16. Vom 18./5. 1911 ab. Ausgeg. 13./7. 1912.)

*rf.* [R. 2857.]

**Salpetersäure-Industrie-Ges., G. m. b. H., Gelsenkirchen. Verf. zur quantitativen Absorption nitroser Gase,** wie sie beispielsweise durch die Luftverbrennung erzeugt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die nach vorhergehender Oxydation und Intensivabsorption verbleibenden nitrosen Gase, je nachdem in ihnen ein Überschuß von NO oder ein Überschuß von NO<sub>2</sub> vorhanden ist, mit einem Teile der den Oxydationsraum verlassenden Gase oder aber mit dem entsprechenden Teile nicht oxydierter Ofengase in solchem Verhältnisse gemischt werden, daß auf je ein vorhandenes NO ein NO<sub>2</sub> kommt bzw. umgekehrt, worauf die Gase einer Absorption durch alkalische Absorptionsmittel, Schwefelsäure oder ähnlich wirkende Mittel, unterworfen werden. —

Die Erzeugung von Salpetersäure und Nitraten aus atmosphärischer Luft gewinnt gegenwärtig eine immer größere Bedeutung, und die Verfahren, welche sich die Lösung dieser Aufgabe, den Chile-

salpeter zu ersetzen, zum Ziele gesetzt haben, sind um so vollkommener, je mehr es gelingt, die bei allen industriellen Verfahren dieser Art bis jetzt leider sehr wenig konzentrierten nitrosen Gase vollkommen zu absorbieren. Besonders bei der direkten Darstellung von Salpetersäure, aber auch bei der Erzeugung von Nitraten bietet es besondere Schwierigkeiten, die sogenannten Restgase zu absorbieren, weil die starke Verdünnung, welche das Gas im Absorptionswege erfährt, aus zweierlei Gründen die Absorption immer mehr erschwert. Zunächst wird durch die starke Verdünnung der Lösungsdruck des vorhandenen  $\text{NO}_2$  immer geringer, zweitens aber bildet sich bekanntlich bei der Absorption des  $\text{NO}_2$  ein Teil zu  $\text{NO}$  zurück, und außerdem ist von vornherein nicht alles  $\text{NO}$  der Ofengase zu  $\text{NO}_2$  oxydiert, d. h. es befindet sich nach der Absorption der Hauptmenge der Gase ein gewisser nicht unerheblicher Teil des Gases im nicht oxydierten Zustande. In diesem Zustande ist er aber nicht absorbierbar, und man kannte bisher nur das Mittel, dem Gase möglichst große Räume darzubieten, in denen es Zeit hat, sich zu  $\text{NO}_2$  weiter zu oxydieren, welches dann wieder mit den entsprechenden wässerigen Agenzien zwecks Weiterabsorption behandelt wurde. Die Absorption verläuft nun aber außerordentlich viel rascher, wenn die Oxydation nicht so weit getrieben wird, daß alles  $\text{NO}$  sich zu  $\text{NO}_2$  umgesetzt hat, sondern nur die Hälfte, weil sich dann in Berührung mit alkalischer Lösung, z. B. Soda oder Natronlauge u. dgl., Nitrit bildet, und zwar unter gleichzeitiger quantitativer Absorption. Die Benutzung dieser Reaktion ermöglicht also, den Oxydationsraum für die Restgase verhältnismäßig klein zu halten. (D. R. P. 246 712. Kl. 12i. Vom 18./11. 1910 ab. Ausgeg. 9./5. 1912.) *aj.* [R. 2163.]

[M.] **Verf. zur Darstellung von Salpetersäure aus Stickoxyden und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser oder wässerigen Lösungen**, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Transport der Flüssigkeit in den Absorptionssystemen dienenden Apparate mit Sauerstoff betrieben werden und der aus diesen Apparaten austretende Sauerstoff zugleich mit den mitgerissenen salpetersäurehaltigen Dämpfen in das Absorptionssystem zurückgeführt wird. —

Durch diese Maßnahme werden sowohl Stickstoffverluste wie eine Verdünnung der Stickoxydgase in den Absorptionssystemen vermieden. Da der aus den Druckapparaten austretende Sauerstoff wieder in das Absorptionssystem eintritt, so wird an Sauerstoff nicht mehr als sonst verbraucht, sondern es muß lediglich die Kompressionsarbeit geleistet werden, den Sauerstoff auf die notwendige Spannung zu bringen. (D. R. P. 249 329. Kl. 12i. Vom 7./4. 1911 ab. Ausgeg. 15./7. 1912.)

*rf.* [R. 2870.]

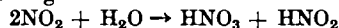
[M.] **1. Verf. zur direkten Darstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure**, dadurch gekennzeichnet, daß man die auf bekannte Weise erhaltene verdünnte Salpetersäure mit Stickstoffdioxid (bzw. -tetroxyd) in Gas- oder flüssiger Form anreichert und dieses Gemisch mit elementarem Sauerstoff behandelt.

**2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1**, dadurch gekennzeichnet, daß die Einführung des Stickstoffdioxids in die Salpetersäure

in Dampfform mit Hilfe eines Sauerstoffstromes erfolgt.

**3. Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1**, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende des Reaktionssystems lediglich Sauerstoff eingeführt wird, der die nicht oxydierten Stickoxydgase aus der Salpetersäure austreibt, während das Stickdioxid, eventuell mit Sauerstoff gemischt, an einer früheren Stelle des Systems eingeführt wird. —

Durch die Erhöhung der Konzentration des  $\text{NO}_2$  wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Gleichung



gesteigert, während gleichzeitig der der Konzentrierung entgegenwirkende Vorgang der Verdampfung von  $\text{HNO}_3$  durch Vermeidung eines größeren Überschusses an Sauerstoff möglichst hintangehalten wird. Der hierbei nicht oxydierte Teil des Stickstoffdioxids bzw. der in Lösung möglicherweise vorhandenen salpetrigen Säure wird durch den am Ende des Reaktionssystems zugeführten Sauerstoff ausgetrieben, so daß die schließlich erhaltene Salpetersäure praktisch salpetrigsäurefrei ist. (D. R. P. 249 328. Kl. 12i. Vom 18./3. 1911 ab. Ausgeg. 15./7. 1912.) *rf.* [R. 2871.]

**Dr. Rudolf Frank, Berlin-Grünnewald, und Siemens & Halske A.-G., Berlin.** **Verf. zur direkten Gewinnung von trockenen Stickstoff-Sauerstoffsalzen.** Vgl. Ref. Pat.-Anm. F. 30 261; S. 328. (D. R. P. 246 615. Kl. 12i. Vom 7./7. 1910 ab. Ausgeg. 6./5. 1912.) [R. 2026.]

**Franz Hundeshagen.** **Färbung von Chilesalpeter durch eine blaue Alge.** (Z. öff. Chem. 18, 91—92 [1912].) Vf. fand in rohem Chilesalpeter eine zonenweise auftretende, violettblaue bis indigoblaue diffuse Färbung und spärliche, scharf absetzende kleine flockige Einschlüsse einer tiefblauen Substanz. Die Untersuchung ergab, daß es sich hier um eine organische Färbung handelte, die an ein pflanzliches zelliges Substrat gebunden und von diesem in den Salpeter übergetreten war. Dieses farbstoffhaltige zellige Substrat gehört einer niederen Alge, und zwar einer Chroococcaceae (Gruppe der Cyanophyceen) an. Wie die Algensubstanz bei der Gewinnung des Rohsalpeters in diesen gelangt ist, ist nicht mit Sicherheit zu erklären. *Wr.* [R. 2613.]

**J. Milbauer.** **Über die Verarbeitung der bei der Fabrikation von Konversionssalpeter sich ergebenden Mutterlängen.** (Chem.-Ztg. 36, 331 [1912].) Vf. hat Gelegenheit gehabt, die bei der Fabrikation von Kalisalpeter fallenden Mutterlängen genau zu untersuchen und eine Verarbeitungsmethode vorzuschlagen. Konzentriert man die Mutterlängen über ein gewisses Maß hinaus, dann fentweicht unter Aufschäumen Jod. Diese Verluste sind der Anwesenheit der organischen Substanz und der Hydrolyse der Schwermetallsalze zuzuschreiben. Zur Vermeidung der Jodverluste werden nach dem Vf. die Mutterlängen unter Zusatz von Natriumsulfid eingedampft. Aus der jodhaltigen Lauge wird technisches Kupferjodür gewonnen, welches durch Kochen mit Kaliumjodidlauge in reines Kupferjodür übergeführt wird. Dieses läßt sich mit Pottaschelösung unter Gewinnung von handelsfähigem Kupferoxydul in Kaliumjodid überführen, das nur noch Spuren Kupfer enthält, die leicht mit Schwefelwasserstoff entfernt werden können. Ein einfacher

Arbeitsgang zur Analyse von technischem Kupferjodür wird gleichfalls beschrieben. *Ktz.* [R. 2086.]

**Gehr. Borchers, Goslar a. H. Verf. zur Gewinnung von Baryt-(Strontian)-salpeter und Schwefelnatrium durch Umsetzung von Schwefelbarium (-strontium) mit Natronsalpeter**, dadurch gekennzeichnet, daß man den durch Umsetzung einer Lösung von Schwefelbarium (-strontium) mit Natronsalpeter erhaltenen schwefelhaltigen Rohbaryt-(strontian)-salpeter wieder in Wasser löst und der Lösung eine entsprechende Menge Kalksalpeter zusetzt. —

Es wird hierdurch eine Abscheidung des Schwefels als  $\text{CaS}$  unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{NaNO}_3$  erreicht, welcher durch Erhöhung der  $\text{NO}_3^-$ -Ionenkonzentration in der Lösung zu einem reichlichen Ausfall des  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  beiträgt, das jetzt bei der Krystallisation völlig schwefelfrei gewonnen wird. Das in der Mutterlauge bleibende  $\text{NaNO}_3$  wird durch Umsetzung mit neuen Mengen von Rohschwefelbarium(-strontium)-lauge ebenfalls in  $\text{Ba}(\text{Sr})(\text{NO}_3)_2$  und Schwefelnatrium übergeführt. (D. R. P.-Anm. B. 64 090. Kl. 12m. Eing. 8./8. 1911. Ausg. 23./5. 1912.) *H.-K.* [R. 2621.]

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg. Verf. zur Herstellung von Bariumnitrat**. Abänderung des durch das Patent 198 861 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Bariumnitrat durch Umsetzung von Bariumcarbonat mit Calciumnitrat, darin bestehend, daß die Umsetzung in Gegenwart von Wasser nunmehr bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird. —

Versuche ergaben, daß Bariumcarbonat, wenn es mit Calciumnitrat in Gegenwart von kaltem Wasser verrührt wird, in 90%iger Ausbeute Bariumnitrat liefert, während Strontiumcarbonat unter gleichen Umständen fast gar nicht angegriffen wird. Während letzteres nicht überraschend ist, war das positive Verhalten des Bariumcarbonats bisher unbekannt geblieben und durchaus nicht vorauszu-sehen. (D. R. P. 249 489. Kl. 12m. Vom 14./9. 1910 ab. Ausg. 16./7. 1912. Zus. zu 198 861 vom 11./8. 1907. Diese Z. 21, 1517 [1908].)

*rf.* [R. 2868.]

**Chemische Industrie A.-G. und Dr. Franz Wolf, Bochum. Verf. zur Gewinnung des gesamten, bei der Kohlendestillation frei werdenden Schwefels**. Vgl. Ref. Pat.-Anm. C. 19 581; S. 647. (D. R. P. 248 001. Kl. 12i. Vom 12./7. 1910 ab. Ausg. 13./6. 1912.)

**Firma H. H. Niefenführ, Charlottenburg. 1. Verf. zur Verbrennung des sublimierten bzw. sublimierenden Schwefels in Schwefelöfen, Kieselöfen u. dgl.**, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach dem Verlassen des Ofens bzw. nach dem Austritt aus dem Verbrennungsraum gemeinsam mit überschüssiger zweckmäßigerweise erhitzter Luft durch heiße metallische Rohre geleitet werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung der zum Verbrennen des Sublimationschwefels dienenden Luft in bekannter Weise im eigentlichen Verbrennungsraum zwecks Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme vorgenommen wird.

3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der

zum Verbrennen des schwefelhaltigen Materials im Verbrennungsraum dienende Rost von Rohren gebildet wird, die zur Erhitzung der durchgeleiteten, die Verbrennung des Sublimationsschwefels bewirkenden Luft dienen. —

Da bei diesem Verfahren niemals ein großer Luftüberschuß mit den Gasen zusammenkommt, ist eine weitere Quelle der Entstehung von Anhydrid ausgeschlossen. (D. R. P. 249 330. Kl. 12i. Vom 4./10. 1910 ab. Ausg. 13./7. 1912.)

*rf.* [R. 2853.]

**[Griesheim-Elektron]. Herstellung von Alkali- oder Erdalkalisulfidlaugen**, gekennzeichnet durch das kontinuierliche Verblasen von Alkali- oder Erdalkalisulfaten oder -bisulfaten in einem Schachtofen mit Koks oder Kohle und durch direktes Einlaufenlassen der erhaltenen Schmelze aus dem Ofen in Wasser oder schwache Sulfidlösung. —

Neben der Ausnutzung der Hitze der Schmelze wird hierbei noch der Vorteil erzielt, daß die Schmelze noch dem oxydierenden Einfluß der Luft entzogen wird. Es entsteht eine heißgesättigte Lösung, die filtriert wird, und aus der in einem Kaltrührer die Krystalle abgeschieden werden. Das Lösen der Schmelze und Kaltrühren geschieht zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen und unter Luftabschluß. Die Vorteile des Verfahrens sind: geringerer Kohleverbrauch, bessere Ausbeuten an Sulfiden, kürzere Arbeitszeit und weniger Arbeitskräfte als bisher. (D. R. P.-Anm. C. 20 122. Kl. 12i. Eing. 14./12. 1910. Ausg. 28./5. 1912.)

*H.-K.* [R. 2618.]

**Dr. Richard Friedrich, Glösa b. Chemnitz i. Sa., und Dr. Friedrich Hirsch, Wien. Verf. zur Darstellung von Sulfiten des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und Zinks und von Chlorammonium**. Abänderung des durch Patent 228 538 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des dort verwendeten Natriumchlorides die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und Zinks in Lösung oder Suspension mit gasförmiger schwefliger Säure und Ammoniakgas in molekularer Menge behandelt werden, wobei man die Gase gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander derart in die Lösungen der Chloride einleitet, daß durch die Reaktionswärme die für die Abscheidung der wasserfreien Sulfite der genannten Metalle und zur Erzielung einer heißgesättigten Salmiaklösung erforderliche Erhitzung herbeigeführt wird. —

Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich von den bisherigen Darstellungsweisen durch die Anwendung naszierenden Sulfites, speziell des Ammonsulfites, welches sich in der Flüssigkeit selbst bildet, so daß dessen vorherige und kostspielige Herstellung und Isolierung vermieden wird. Andererseits erlaubt der Umstand, daß Ammonsulfid als solches in der heißen Flüssigkeit nicht vorhanden ist, eine höhere Konzentration der Lösung der Chloride, ja gestattet es selbst, nur eine Suspension der Chloride anzuwenden, da die Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit während der Reaktion bis zu einem gewissen Grade sich stetig erneuert. Würde man dagegen krystallisiertes Ammonsulfid verwenden, so ergäbe sich daraus eine unvorteilhafte Vermehrung der Laugenmenge, hervorgerufen durch das an das Ammonsulfid gebundene Krystallwasser.



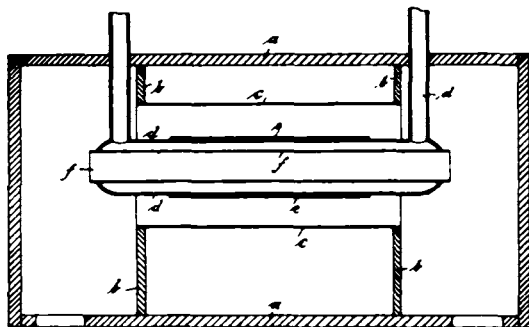
Dieser Übelstand wird gemäß vorliegender Erfindung vermieden. Bei dem neuen Verfahren erübrigt sich ferner eine äußere Wärmezufuhr zur Erzielung einer heißgesättigten Salmiaklösung; die Reaktionswärme genügt vollständig zur Erhitzung der gesamten Reaktionsmasse, ein Umstand, durch welchen eine beträchtliche Ersparnis an Heizmaterial bewirkt wird. (D. R. P. 247 005. Kl. 12i. Vom 14./3. 1911 ab. Ausgeg. 17./5. 1912. Zus. zu 228 538 vom 21./6. 1908; diese Z. 23, 2336 [1910.] *rf.* [R. 2395.]

**A. E. Lange.** Über die Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure bei Anwesenheit von positiven und negativen Katalysatoren. (Z. Ver. D. Zucker-Ind. 555—559) Vf. gibt eine vorläufige Mitteilung über seine Versuche, die Geschwindigkeit der Bildung von Schwefelsäure aus wässriger schwefliger Säure festzustellen, und zwar bei Gegenwart von sog. positiven und negativen Katalysatoren (T i o f f, Z. physik. Chem. 45, 641ff.). Zu den letzteren gehört auch die Saccharose. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Anwesenheit der Saccharose die Bildung der Schwefelsäure sehr stark herabdrückt. *Wr.* [R. 2612.]

**C. Harries.** Über das Verhalten von Ozon gegen konzentrierte Schwefelsäure. (Z. f. Elektrochem. 18, 129 [1912].) Gegen die Beobachtung des Vf., daß Ozon durch konz. Schwefelsäure teilweise zersetzt wird, hatte L u t h e r eingewendet, daß ältere Versuche von B r o d i e, der Ozon über Schwefelsäure aufbewahrt hatte, die Beständigkeit des Ozons ergeben hätten. Vf. hat daher neue Versuche unternommen und festgestellt, daß ganz trockenes Ozon immer beim Durchleiten durch Schwefelsäure im Titer zurückgeht (1%), nicht ganz wasserfreies Ozon bleibt unverändert. Stärkere Zersetzung tritt ein, wenn Ozon vorher durch Natronlauge geleitet wird. Hierbei geht der Titer infolge des Einflusses der Natronlauge um 3—4% und dann durch Schwefelsäure um weitere 2—3% zurück. *Ktz.* [R. 1760.]

**Firma Carl Zeiß, Jena.** Beim Entzünden Sauerstoff entwickelnde Gemenge. Vgl. Ref. Pat.-Ann. Z. 6380; diese Z. 24, 1194 (1911). In Zeile 6 des Pat.-Anspruches ist gesetzt statt Stoffes: „Mineralsalze“. Statt Entwärmung (7. Zeile) muß es heißen Erwärmung. (D. R. P. 247 093. Kl. 12i. Vom 30./7. 1909 ab. Ausgeg. 17./5. 1912.)

**Aktengesellschaft für Ozonverwertung (System Elworthy-Kölle), Stuttgart.** Elektrischer Ozon-



apparat mit von innen und außen gekühlten Elektroden, dadurch gekennzeichnet, daß das Glasrohr, welches das zu ozonisierende Gas zwischen der

inneren Elektrode und seiner außen mit der zweiten Elektrode belegten Wandung hindurchführt, in einem von Gas oder Kühlluft durchströmten Raum angeordnet ist und die innere Elektrode als beiderseitig in diesen Raum mündendes Rohr ausgebildet ist, so daß die äußere Elektrode von außen und die innere Elektrode von innen durch den den Apparat durchströmenden Gas- oder Luftstrom gekühlt wird. —

Bei elektrischen Ozonapparaten für hohe Ozonkonzentration wird das zu ozonisierende Gas durch die Erhitzung der Elektroden infolge der elektrischen Entladungen allmählich erwärmt und dadurch eine quantitative Ozonausbeute vermindert. Es ist nun eine Reihe von Methoden bekannt, welche durch Kühlung der Elektroden diesem Übelstande abhelfen. Diese sind aber alle mehr oder weniger kompliziert, umständlich und teuer oder geben für praktische Apparate nicht genügende Betriebssicherheit. (D. R. P. 247 092. Kl. 12i. Vom 8./2. 1910 ab. Ausgeg. 20./5. 1912.) *aj.* [R. 2170.]

**[B]. Verf. zur Darstellung von Stickstoffverbindungen des Molybdäns** aus dessen Sauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in Gegenwart reduzierender Gase mit Stickstoff, zweckmäßig unter Druck, bei erhöhter Temperatur behandelt. —

Als Sauerstoffverbindungen des Molybdäns kann man dessen Oxyde, Hydroxyde oder Gemische von Oxyden mit metallischem Molybdän, wie solche z. B. bei unvollständiger Reduktion höherer Oxyde erhalten werden, ferner andere sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Molybdate usw., verwenden. Die erhaltenen Molybdänstickstoffverbindungen können verschiedenartige technische Verwendungen finden. Es sei beispielsweise erwähnt, daß sich dieselben durch Erhitzen (z. B. im Vakuum) in metallisches Molybdän überführen lassen, so daß man auf diese Weise letzteres leicht in reinem Zustand aus seinen Verbindungen herstellen kann. Ferner läßt sich das Nitrid zur Herstellung von anderen technisch wertvollen Stickstoffverbindungen verwenden. So liefert es z. B. mit Wasserstoff oder Wasserdampf Ammoniak; das in letzterem Falle entstehende Oxyd kann von neuem nach dem vorliegenden Verfahren in Nitrid umgewandelt werden, so daß auf diese Weise mit dem gleichen Quantum Molybdänverbindung eine fortdauernde Darstellung von Ammoniak möglich ist. (D. R. P. 246 554. Kl. 12i. Vom 14./12. 1910 ab. Ausgeg. 2./5. 1912.)

*Kieser.* [R. 2017.]

**Prof. Kurt Friedrich, Breslau.** 1. Verf. zur Darstellung von Salzsäure und Oxyden des Magnesiums bzw. Calciums bzw. beider aus Chloriden bzw. Oxydchloriden, Chloridhydraten von Magnesium und Calcium bzw. Gemischen beider, dadurch gekennzeichnet, daß die letzteren mit festem Brennstoff gemischt oder aber unter Zuhilfenahme von brennbaren Gasen oder Flüssigkeiten, oder Gas-, Gasstaub- oder Gasflüssigkeitsgemischen ohne andere weitere Zuschläge verblasen werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verblasen unter Zuhilfenahme heißer oder vorgewärmter Luft oder heißer Feuerungsabgase mit oder ohne Brennstoffzusatz erfolgt.

3. Ausführungsform der Verfahren nach den

Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß während des Prozesses in den Reaktionsraum Wasser bzw. Wasserdampf eingeführt wird. —

Die zurzeit angewandten Erhitzungsarten erfordern einen relativ beträchtlichen Brennstoffaufwand; bei Unterfeuer wird viel Wärme von dem Muffelboden absorbiert, während bei Oberfeuer durch Leitung in das Gewölbe und durch Strahlung große Wärmeverluste entstehen. Es ist ohne weitere Begründung einleuchtend, daß im Gegensatz hierzu bei unmittelbarer Berührung des Brennstoffes mit dem Chlorid die bei der Verbrennung des ersteren freiwerdende Wärme leichter und ohne größere Verluste an das letztere als bei Anwendung von Gefäß- und Flammöfen abgegeben wird. Ein weiterer und bedeutender Unterschied beruht darin, daß zufolge eben dieser unmittelbaren Berührung zwischen Brennstoff und Chlorid durch die bei der Verbrennung lokal sehr hoch erhitzten Brennstoffpartikelchen auch das Chlorid lokal sehr stark überhitzt wird. Dieses Moment ist in chemischer bzw. physikalischer Hinsicht für vorliegendes Verfahren von großer Bedeutung, da hierbei die Dissoziation der Chloride und des eventuell zugeführten Wasserdampfes, also die Abspaltung von Chlor und Wasserstoff und damit auch die Bildung von Salzsäure ganz wesentlich begünstigt wird. Die Zerlegung der Chloride erfolgt also rascher und vollständiger. (D. R. P.-Anm. F. 33 269. Kl. 12i. Eing. 26./10. 1911. Ausg. 11./7. 1912.)

Sf. [R. 2807.]

**Eduard Flügger, Hamburg. 1. Verf. zur Herstellung von reinem Zinkoxyd** aus unreinen, insbesondere bleihaltigen Rohprodukten durch Behandeln mit Alkalilösungen und Ausfällen des gelösten Zinkoxyds bzw. -hydroxyds mit Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial mit einer höchstens etwa 50%igen Natron- oder Kalilauge so lange gekocht wird, bis eine Probe eine klare Lösung zeigt, in der sich die Fremdkörper flockig abgeschieden haben, worauf nach dem Abfiltrieren mit Wasser ausgefällt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Kälte ausgefällte noch hydroxydhaltige Produkt durch Erhitzen im Vakuum über 100° in reines Oxyd übergeführt wird. — (D. R. P. 246 865. Kl. 12n. Vom 10./5. 1910 ab. Ausg. 9./5. 1912.)

aj. [R. 2164.]

**Georg Zerr. Zinkoxydhaltige Lithopone.** (Farbenztg. 17, 1381 [1912]. Reichenbach i. V.) Bei Feststellung des Reinheitsgrades der Lithopone wurde von den Lithoponefabrikanten beschlossen, „daß unter technisch-reiner Lithopone eine solche zu verstehen ist, die neben dem für die einzelnen Handelsorten festgelegten Gehalt an Bariumsulfat und Schwefelzink nicht mehr als 1% Zinkoxyd enthält.“ Ein höherer Gehalt an Zinkoxyd ist also zu beanstanden, und der absichtliche Zusatz von Zinkoxyd zur Lithopone als unzulässig zu bezeichnen, denn, wie die Erfahrung lehrt, ist eine Lithopone, die größere Mengen von Zinkoxyd führt, infolge dessen geringerer Beständigkeit im Anstriche weniger haltbar als normale Lithopone. Dies gilt namentlich für Außenanstriche, für die Zinkoxyd völlig ungeeignet ist. Vorsichtige Fabrikanten ziehen es deshalb vor, ausschließlich die teurere, ganz zinkoxyd-

freie Lithopone zu verwenden, die sich für alle Zwecke gleich gut eignen. Um sich gegen derartige Verfälschungen zu schützen, empfiehlt Vf. ausdrücklich, „Lithopone für Lack“ zu bestellen.

R—I. [R. 2580.]

**Wilhelm Hirschel. Über Mischungen von Lithopone mit Schwerspat und Zinkoxyd.** (Farbenztg. 17, 1592—1593 [1912]. Louvain.) Ursprünglich wurde in allen Fabriken — und in einzelnen geschieht es noch heute — Lithopone ausschließlich durch chemische Fällung von Zinksulfat und Schwefelbarium hergestellt, und nur dieses Produkt verdient die Bezeichnung „Lithopone“. Das gefällte Bariumsulfat kann nicht durch gemahlene Schwerspat ersetzt werden, da dieser ganz andere Eigenschaften hat; geschieht es doch, so erhält man eben eine minderwertige Mischung von Lithopone mit Schwerspat. Dagegen ist der Zusatz von Zinkoxyd unter Umständen berechtigt, weil letzteres der Lithopone Eigenschaften erteilt, die sie für gewisse Zwecke wertvoller erscheinen lassen, z. B. wird dadurch das Vergilben in dunklen, feuchten Räumen vermieden.

R—I. [R. 2588.]

**Rheinische Maschinenfabrik G. m. b. H. Neuß a. Rhein. Verf. zur Herstellung von Minium durch Rösten von Bleioxyd, Bleicarbonat u. dgl.,** dadurch gekennzeichnet, daß der Druck des oxydierenden Gases, welches in Form von reinem Sauerstoff, Luft oder eines beliebigen Sauerstoffgemisches verwendet werden kann, erhöht wird. —

Das Minium wurde bisher hauptsächlich durch Rösten von Bleioxyd oder Bleicarbonat hergestellt. Die hierbei stattfindende Oxydation verläuft aber so langsam, daß man selbst bei dünnen Schichten von Bleioxyd 24—28 Stunden rösten muß, um brauchbare Ware zu erzielen. Das vorliegende Verfahren ermöglicht es, eine sehr erhebliche Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung des Druckes des reagierenden Luftsauerstoffes zu erzielen. (D. R. P. 247 371. Kl. 22f. Vom 15./6. 1911 ab. Ausg. 25./5. 1912.)

rf. [R. 2401.]

## II. 10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin.

**George F. White. Über die Viscosität des Fischtrans.** (J. Ind. Eng. Chem. 4, 196 [1912]. Richmond, Va.) Vf. benutzte zu seinen Versuchen ein Viscosimeter, das ähnlich wie das von Bingham und White hergestellte aus einer Capillarröhre besteht, durch welche man eine bestimmte Menge von Flüssigkeit unter bekanntem Druck bei bekannter Temperatur treten läßt. Die Röhre ist U-förmig gebogen und an mehreren Stellen verengt. Mit diesem Instrument prüfte Vf. eine große Reihe von Fischtranen bei verschiedenen Temperaturen, wobei sich ergab, daß die Viscosität bei 30° durch Erhitzen auf 90° und abermaliges Abkühlen nicht verändert wird, und weiter, daß der Flüssigkeitsgrad der Trane keine lineare Funktion der Temperatur ist, da bei höheren Temperaturen eine Dissoziation der Ester einzutreten scheint.

Flury. [R. 2637.]

**George F. White. Der Flüssigkeitsgrad von Fischtranmischungen als eine additive Eigenschaft.** (J. Ind. Eng. Chem. 4, 267 [1912]. Richmond, Va., und U. S. Bureau of Fisheries.) Aus zahlreichen

Messungen ergab sich, daß Flüssigkeitsgrad und Viscosität von Ölmischungen gleichzeitig additiv sein können, doch scheint als allgemeine Regel der Flüssigkeitsgrad unveränderlich eine lineare Funktion der Mischung zu bleiben, so lange, als zwischen den Komponenten keine Reaktion eintritt. Die Messungen, die zur Entdeckung von Verfälschungen chemisch nahe verwandter Öle dienen können, werden durch mehrere Kurven illustriert.

Flury. [R. 2650.]

**W. B. Smith. Der Brechungsindex der Fettsäuregemische von Ölen.** (J. Ind. Eng. Chem. 4, 36 [1912]. U. S. Bureau of Animal Industry.) Die in der Literatur angegebenen Werte für die Brechungsindices bei 60° (1,4991, 1,422 und 1,441) für die unlöslichen Säuren aus Rüböl, Kakaobutter und Olivenöl sind nach den Untersuchungen der Vff. unrichtig. Das Verhältnis zwischen den Refraktionen des Öles und der Säuren ist abhängig vom Prozentgehalt an Säure in den Glyceriden und fast unabhängig von der totalen Refraktion und der Jodzahl. Der Brechungsindex der unlöslichen Säuren in fetten Ölen soll nahe bei dem Brechungsindex des Öles multipliziert mit 0,9938, liegen. Für feste Fette soll dieser Faktor, je nach der Zusammensetzung des Fettes, zwischen 0,992 und 0,994 betragen.

Flury. [R. 2634.]

**M. E. Pennington und I. S. Hepburn. Vorkommen und Beständigkeit von Lipase im Fett des Huhnes** (*Gallus domesticus*). (J. Am. Chem. Soc. 34, 210 [1912]. Food Research Lab., Bur. of Chem., U. S. Dept. of Agriculture.) Eine Reihe von systematischen Untersuchungen ergab folgende Resultate: Im Rohfett der Hühner ist Lipase enthalten. Das Fett des Huhnes zeigt sofort nach der Tötung fast gar keine fettspaltende Tätigkeit, so daß es wahrscheinlich ist, daß die Lipase während des Lebens in ihrer zymogenen Form vorhanden ist. Beim längeren Lagern des Huhnes nach dem Tode wird das Enzym aktiv, wobei die Acidität des Fettes zunimmt. Diese Veränderungen finden bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkte weniger schnell statt als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lipase ist gegen Frost sehr widerstandsfähig (89 Monate lang). Aus den Versuchsergebnissen dürfte hervorgehen, daß die nach dem Tode einsetzende Hydrolyse des Hühnerfettes hauptsächlich auf Enzymwirkung beruht. Die Arbeit enthält zahlreiche analytische Belege.

Flury. [R. 2627.]

**Joseph S. Hepburn. Oxydation von Hühnerfett durch Wasserstoffsuperoxyd.** (Ibid. S. 210.) Die Oxydation von Hühnerfett mit Wasserstoffsuperoxyd führt zu einer gleichzeitigen Erhöhung der Hehnerschen Zahl und der Verseifungszahl, wobei sich Aldehyde bilden. Die Zunahme der Verseifungszahl ist auf Bildung von Fettsäuren zurückzuführen, die den im nichtoxydierten Fett vorhandenen homolog sind, aber einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt aufweisen. Die natürlichen Änderungen im gefrorenen Fett erinnern weitgehend an diejenigen nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Flury. [R. 2651.]

**Alexandre Hébert. Über die aus den verschiedenen Arten der Ölpalme gewinnbaren Öle.** (Bil. Soc. Chim. [4] 24, 1083—1085 [1911].) Vff. hat die Öle von acht verschiedenen Varietäten der Ölpalme (*Elaeis Guineensis*), deren Früchte er durch A. u. g.

Chevalier aus Westafrika erhalten hatte, untersucht, und zwar hat er das Fruchtfleisch und die Kerne getrennt behandelt. Von den acht Varietäten gehörten sechs der Unterart *Elaeis nigrescens* und zwei der Unterart *Elaeis virescens* an. Die für die einzelnen Varietäten erhaltenen Werte schwanken nur innerhalb ziemlich enger Grenzen, nämlich das spezifische Gewicht zwischen 0,881 und 0,892, die Verseifungszahl zwischen 196 und 210, die Reichertzahl zwischen 0,8 und 1,1, die Jodzahl zwischen 43,8 und 55,6, die Hehnerzahl zwischen 95 und 98,1, der Schmelzpunkt der Fettsäuren zwischen 44 und 48°. Augenscheinlich enthalten die Früchte genügend Öl, so daß dessen Gewinnung praktisch rentabel ist. Die Qualität des gewinnbaren Produktes dürfte der der üblichen Handelsware entsprechen. Die Mehrzahl der extrahierten Fette würde sich als Nahrungsmittel eignen; die Varietäten *communis* und *sempernigra* geben sogar sehr wertvolle Öle. Die Öle der Varietät *pisifera* werden am Gewinnungsorte frisch oder gebacken genossen; nur die Varietät *repanda* wird verschmäht, da das in ihr enthaltene Öl bisweilen Kopfschmerzen erzeugt und brechenenerregend wirkt. Seine schädliche Wirkung ist vermutlich auf einen darin enthaltenen Giftstoff zurückzuführen.

R—l. [R. 2589.]

**Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer A.-G., Grünau b. Berlin. 1. Verf. zum Haltbarmachen des in den Perboratmutterlaugen befindlichen Sauerstoffes,** dadurch gekennzeichnet, daß den Mutterlaugen eine dem freien Ätznatron entsprechende Menge Stearinsäure (Palmitin- oder Oleinsäure) zugefügt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem aus den Mutterlaugen und einer Fettsäure bestehenden Gemisch die Emulgierbarkeit fördernde Mittel, wie Ammoniumsalze, guajacolsulfosaure Salze oder Harze, zugefügt werden. —

Das Neue und Eigenartige des vorliegenden Verfahrens ist darin zu erblicken, daß der in der verdünnten wässerigen Lösung sehr schnell der Zersetzung anheimfallende Sauerstoff konserviert und diese bisher wertlosen Lösungen dadurch in eine wertvolle und verkäufliche Form übergeführt werden. (D. R. P.-Anm. C. 20 985. Kl. 23c. Eing. 28./4. 1911. Ausg. 1./7. 1912.) S/. [R. 2808.]

**Dr. R. Worms, Berlin. Verf. zur Herstellung haltbarer fester Kaliseifen, die kräftigen Schaum geben,** dadurch gekennzeichnet, daß man neutrale Fette oder Fettsäuren in Gegenwart hochschmelzender Fette, besonders tierischer Wachsarten, mit Pottasche oder Ätzkali verseift. —

Es entstehen sehr feste und haltbare Kaliseifen, die nicht hygroskopisch sind und einen außerordentlich zarten und auf die Haut angenehm wirkenden kräftigen Schaum geben. Der Zusatz von einem Überschuß dieser hochschmelzenden Fette oder Wachsarten hat außerdem noch den Vorteil, daß auch noch die geringsten Spuren freien Alkalis verschwinden und absolut neutrale Seifen resultieren, was bei einer Toiletteseife und bei Seifen für medizinische Zwecke sehr ins Gewicht fällt. (D. R. P. 248 657. Kl. 23c. Vom 3./6. 1910 ab. Ausgeg. 27./6. 1912) r/. [R. 2896.]

## II. II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**J. H. Umney und W. Runker. Die Löslichkeit des Wassers in ätherischen Ölen.** (Perfum. and Essential Oil Record 3, 101—104 [1912].) Die Vff. haben verschiedene ätherische Öle mit Wasserdampf gesättigt und den Brechungsexponenten vor und nach dieser Behandlung bestimmt. Eine Abnahme des Brechungsexponenten um 0,001 entspricht 0,07 bis 0,08% Wasser. Es hat sich ergeben, daß die Öle, die hauptsächlich aus Terpenen, Oxyden oder Ketonen bestehen, kein oder fast kein Wasser aufnehmen. Am meisten Wasser absorbieren die stark phenol- oder alkoholhaltigen Öle. Den höchsten Wassergehalt hatte Palmarosaöl (1,13%).

are. [R. 2654.]

**F. W. Semmler und E. W. Mayer. Über einen neuen primären Alkohol der Sesquiterpenreihe, Cedrenol,  $C_{15}H_{24}O$ .** (Ber. 45, 786—791 [1912].) In den hochsiedenden Anteilen des Cedernholzöles wiesen die Vff. einen neuen primären, tricyclischen, einfach ungesättigten Sesquiterpenalkohol nach, den sie Cedrenol nennen, und für den sie folgende Daten ermittelt haben:  $K_{p,5}$  166—169°,  $D_{20}^{20}$  1,0083,  $\alpha_D^{20} + 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5212. Durch Reduktion seines Chlorids mit Natrium und Alkohol resultierte ein Oxyäthyläther und Cedren, das durch die Oxydation zu Cedrendicarbonsäure gekennzeichnet wurde.

are. [R. 2652.]

**F. W. Semmler und E. W. Mayer. I. Pseudocedrol, ein physikalisches Isomeres des Cedrols. II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole.** (Ber. 45, 1384 bis 1394 [1912].) I. In den hochsiedenden Fraktionen des Cedernholzöles findet sich außer festem Cedrol und Cedrenol ein gesättigter, tertiärer Alkohol  $C_{15}H_{26}O$ , das Pseudocedrol. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Dihydrocedren über; nebenbei entsteht auch Cedren. Die Einwirkung der Ameisensäure auf Pseudocedrol führt zu Cedren, das durch die Überführung in Cedrendicarbonsäure charakterisiert werden kann. II. Zum Nachweis des Guajols empfehlen die Vff. die Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Acetonlösung, wobei ein Glycerin  $C_{16}H_{28}O_3$  (F. 210—211°) entsteht. Dies dürfte das erste Glycerin der Sesquiterpenreihe sein.

are. [R. 2653.]

**H. W. Emerson und E. R. Weidlein. Jamaica-campher.** (J. Ind. Eng. Chem. 4, 33 [1912]. Kansas.) Vff. bestimmten die Menge und Qualität von Campher und Öl aus den Blättern und Zweigen von Campherbäumen Jamaicas. In allen Fällen waren die Blätter reicher als das Holz. Der Camphergehalt der Blätter, die billigen Arbeitskräfte, die guten Methoden zur Gewinnung und die Eigenschaften von Öl und Campher, welche letzterer den Anforderungen der U. S. Pharmakopöe entsprach, lassen die Campherindustrie in Jamaica existenzfähig erscheinen. Als besonderer Vorteil wird erwähnt, daß nur die Blätter geerntet werden müssen, und so die wertvollen Bäume geschont werden können.

Flury. [R. 2633.]

**A. F. Odell. Das Öl der südlichen Cypresse.** (J. Am. Chem. Soc. 34, 824—826 [1912].) Vff. hat aus den Zapfen von *Taxodium distichum* Rich. 1—2% Öl erhalten:  $D$  0,86—0,850,  $\alpha_D + 18,0$ —35,5°, Alkoholgehalt 2,5%. Von Bestandteilen ermittelte er: 85% d-Pinen (F. des Nitrosochlorids

103°, 5% d-Limonen (F. des Tetrabromids 104°, des Nitrosochlorids 105°), 2% eines rechtsdrehenden Pseudoterpenalkohols (vielleicht Sabinol:  $D_4^{18}$  0,9430,  $n_D^{20}$  1,4881), 3% Carvon (F. des Semicarbazons 162—163°), sowie 3% eines rechtsdrehenden Sesquiterpens:  $D_4^{18}$  0,9335,  $n_D^{20}$  1,5039) are. [R. 2594.]

**Notizen über Cypressenöl.** (Berichte von Roure-Bertrand Fils, April 1912, 25—27.) In Südfrankreich kommen zwei Cypressenarten, *Cupressus sempervirens fastigiata* und *C. lusitanica* vor. Das Öl von *C. sempervirens* ist von bräunlicher Farbe (S. Z. 0,7, V. Z. 4,9, V. Z. nach Acetlg. 14,7). Das Öl von *C. lusitanica* ist hellgelb gefärbt (S. Z. 1,05, V. Z. 9,8, V. Z. nach Acetlg. 26,6). Die Samen von *C. sempervirens* liefern kein Öl; aus den Zapfen wurde ein Destillat erhalten von folgenden Eigenschaften:  $D_{15}^{15}$  0,8739,  $\alpha_D + 29^\circ 52'$ , löslich in 4 und mehr Volumen 90%igen Alkohols, S. Z. 1,0, V. Z. 9,8, V. Z. nach Acetlg. 21,0. are. [R. 2655.]

**Justin Dupont und Louis Labaune. Direkte Bestimmung des Geraniols im Citronellöl.** (Berichte von Roure-Bertrand Fils, April 1912, 1—8.) Die Autoren schütteln 10 g Öl mit einer Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 25 g Wasser + 12 g Pottasche in 25 g Wasser, wobei sich Citronellaloxim bildet. Das getrocknete Öl wird anderthalb Stunden mit dem doppelten Volumen Acetanhydrid erhitzt. Es entsteht dabei Citronellsäurenitril und Geranylacetat. Durch Verseifen mit  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge wird der Gehalt an Geranylacetat gefunden, während das Citronellsäurenitril unangegriffen bleibt. Der Unterschied zwischen der Gesamtacetylierungszahl, die durch Acetylierung des ursprünglichen Öls gefunden wird, und der für das Geraniol gefundenen Zahl entspricht dem in dem Öl anwesenden Citronellal. are. [R. 2658.]

**G. Laloue. Über ätherische Öle. III. Basilicumöl.** (Bll. Soc. Chim. IV. 11, 491—494 [1912].) Die Arbeit ist schon im Jahre 1910 in den Berichten von Roure-Bertrand Fils (Oktober 1910, S. 38) veröffentlicht worden<sup>1)</sup>.

**Öl aus wildem Sellerie.** (Berichte von Roure-Bertrand Fils, April 1912, 30—31.) Das aus der ganzen Pflanze erhaltene Öl hat die folgenden Eigenschaften:  $D_{15}^{15}$  0,8467,  $\alpha_D + 69^\circ 18'$ , S. Z. 0, V. Z. 14,7, V. Z. nach Acetlg. 20,9, löslich in 4,5 Vol. 90%igen Alkohols. are. [R. 2657.]

**Pastinaköl, italienisches.** (Bericht von Roure-Bertrand Fils, April 1912, 28—30.) Das aus den Samen destillierte Produkt wies folgende Eigenschaften auf:  $D_{15}^{15}$  0,8970,  $\alpha_D + 0^\circ 6'$ , löslich in 2 Vol. und mehr 80%igen Alkohols, S. Z. 5,6, V. Z. 228,9, V. Z. nach Acetlg. 251,1. are. [R. 2656.]

## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

**A. Lemmer. Neues Destillationsverfahren für Stein- und Braunkohlenteer, Petroleumrückständen usw.** (J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 55, 321—323 [1912]. Berlin.) Das vorliegende Verfahren betrifft die durch D. R. P. 238 013 geschützte Destillationsart. Das zu destillierende Rohprodukt wird in ununterbrochenem Strome unter Anwendung hohen

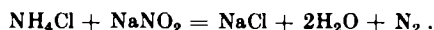
<sup>1)</sup> Diese Z. 24, 187 (1911). are. [R. 2593.]

Druckes durch ein Rohrsystem getrieben, das auf irgendeine Art nach Art der Dampfüberhitzer beheizt werden kann. Aus dem Erhitzer tritt die Flüssigkeit in feinverteilter Form in ein evakuiertes Gefäß, Spritzblase genannt, in welcher infolge der großen Druckentlastung eine rapide Verdampfung erfolgt. Die entstehenden Dämpfe werden fraktioniert kondensiert, der Rückstand — je nach der Höhe der Erhitzung Weich- oder Hartpech — sammelt sich in der Spritzblase und wird in eigene Pechauffanggefäße abgelassen. — Dieses Destillationsverfahren hat vor der Blasendestillation den Vorteil der größeren Feuersicherheit, da die Flüssigkeiten bis nach erfolgter Kondensation von der Außenluft abgeschlossen sind, und auch der eventuelle Bruch eines Überhitzerrohrs nur geringe Teermengen austreten und in Brand geraten läßt. Das Verfahren eignet sich, da es kontinuierlich ist, und die Apparatur nur geringer Wartung bedarf, vorzüglich für Gaswerke und Kokereien zur Verarbeitung des Teers in Öle, die für Dieselmotorenbetrieb im Werk selbst gebraucht werden.

Fürth. [R. 2365.]

**A. R. Warnes und W. B. Southerton.** Untersuchungen über Steinkohlenteer und seine Produkte. (J. of Gaslight and Water Supply 117, 577—582 [1912].) Die Korrosionen der Destillationsblasen rühren von Ammoniumchlorid her, das sich im Teer zu Boden setzt und daher erst am Schluß der Destillation übergeht. Durch die Dissoziation des Salzes wird Cl frei und greift das Eisen der Blasen an. — Vff. geben eine Methode an, um das Ammoniumchlorid im Teer zu bestimmen. Der Teer wird mit metallischem Natrium erwärmt, unter Rühren zur Trockene gebracht, die kohlenstoffhaltige Masse gegläht, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, neutralisiert und mit Silberlösung titriert. — Die Bestimmung des freien Kohlenstoffs kann auf verschiedene Weise erfolgen. Vff. haben denselben Teer auf vier Arten untersucht und gefunden, daß folgender Weg der geeignetste zur Kohlenstoffbestimmung ist. Eine Extraktionshülse mit Baumwollpropfen und einem Deckel aus Filtrierpapier wird zuerst mit Kresylsäure und dann mit 90° Benzol ausgezogen, getrocknet und gewogen. Dann gibt man den Teer in die Hülse, extrahiert ihn  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 90° Benzol, dann mit Kresylsäure und schließlich wieder mit 90° Benzol, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Hülse wird im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen. Die Bestimmung nimmt ungefähr 4 Stunden in Anspruch. — Vff. haben untersucht, ob der hohe Gehalt an freiem Kohlenstoff die Bindekraft des Teers erniedrigt, und gefunden, daß gerade das Gegenteil der Fall ist. Wohl aber ist der freie Kohlenstoff bei der Destillation „auf Pech“ unerwünscht. Doch gibt es schon Verfahren, um z. B. durch Absitzenlassen den Kohlenstoffgehalt zu erniedrigen. — Der Naphthalin Gehalt spielt bei der Verwendung des Teers für Straßenbauzwecke nach der Meinung der Vff. keine Rolle. Sie weisen die Richtigkeit ihrer Ansicht durch Versuche nach. — Die Bestimmung des Naphthalins in Teerdestillaten erfolgt am besten und genauesten nach der Methode von Mann (J. Soc. Chem. Ind. 29, 732—735 [1910]; diese Z. 24, 959 [1911]), die auf der Messung der latenten Schmelzwärme beruht. — Vff. zeigen ferner, wie wichtig die gleichmäßige Art

der Fraktionierung von Kreosot für die Übereinstimmung der Resultate ist. — Auch die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile des Pechs muß nach einer allgemein anerkannten Methode erfolgen, wenn die Resultate miteinander vergleichbar sein sollen. Vff. empfehlen aus einer Anzahl von Bestimmungsmethoden, die sie versucht haben, folgende: Das Pech, das sich in einem Rosaschen Tiegel mit vollem Deckel befindet, wird in einem Tiegelofen mit Méker-Brenner 10 Minuten mit voller Flamme erhitzt. Der Deckel des Tiegelofens wird erst nach 5 Minuten aufgesetzt. — Die rohe Carbonsäure wird nach ihrem „Krystallisationspunkt“ bewertet. Hierfür haben die Vff. die Methode von Lowe modifiziert, indem sie den Punkt bestimmen, bei dem durch Erwärmen einer erstarrten Probe der letzte Krystall flüssig wird. Indem sie von der Temperatur dieses „Verflüssigungspunktes“ 2,5° abziehen, erhalten sie den Krystallisationspunkt. — Den Pyridingehalt von Ammoniak bestimmen sie mit Zuhilfenahme der Reaktion



Das Ammoniak wird mit Natriumnitrit zersetzt und das Pyridin allein in titrierte Säure destilliert. In der Vorlage kann man sich mit Nebelerschen Reagens von der Abwesenheit von Ammoniak überzeugen. — Den Schluß der Arbeit bilden Vergleichsuntersuchungen von Teer aus Vertikal- und Schrägretorten.

Fürth. [R. 2151.]

**E. Molinari und E. Griffini.** Ein landwirtschaftliches Caput Mortuum und die Produkte der trockenen Destillation des entkornten Maises. (Rend. Soc. Chim. Italiana 1912, 86.) Ein landwirtschaftlicher Abfall, welcher zurzeit keine Anwendung gefunden hat, besteht aus den entkornten Maiskolben. Da die Menge dieser Abfälle außerordentlich groß ist (z. B. 10 Mill. dz für Italien und 215 Mill. dz für die Vereinigten Staaten, wenn das Gewicht der entkornten Maiskolben  $\frac{1}{3}$  des Gesamtgewichtes der Samen angenommen wird), so erscheint eine rationelle Verarbeitung derselben als eine sehr bedeutende Frage.

Vff. haben die entkornten Maiskolben in senkrechten, gußeisernen Retorten destilliert und folgende Ausbeute pro 100 kg Material erhalten:

Koks . . . . .	25 — 25,7 kg
Teer . . . . .	6,5 — 8,1 „
Wässrige Flüssigkeiten . . . . .	41,3—44,6 „
Gase . . . . .	23,9—25,9 „

Die Gase besitzen ein Wärmevermögen von 3000 Calorien pro cbm und sind den aus der Holzdestillation gewonnenen Gasen sehr ähnlich. Der Koks ist von sehr guten Eigenschaften, besitzt einen Heizwert von 6800 Calorien und enthält eine sehr kleine Menge Schwefel. Die fraktionierte Destillation des Teers hat folgende Resultate gegeben:

Öle zwischen 90—120° . . . . .	2,55%
„ „ 120—170° . . . . .	17,65%
„ „ 170—200° . . . . .	11,39%
„ über 200° . . . . .	17,—%

Bolís. [R. 2316.]

**Dr. Ing. Bruno Wäser, Magdeburg-Werder.** Verf. zur Herstellung gesättigter Fettsäuren aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch Be-

handlung der Einwirkungsprodukte von konz. Schwefelsäure mit dem elektrischen Strom, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkungsprodukte von konz. Schwefelsäure auf ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester vor der elektrolytischen Hydrierung durch Auswaschen von der freien Schwefelsäure befreit. —

Die Sulfosäuren lassen sich durch die gewöhnlichen Mittel, wie Zinkstaub, Aluminiumgrieß, Natriumamalgam, Eisen und Schwefelsäure usw. nur schlecht reduzieren. Dagegen wurde gefunden, daß sie leicht und glatt mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff reagieren. Dieses Verfahren zeichnet sich vor der bekannten Hydrierung ungesättigter Fettsäuren in alkoholischer Lösung durch einen geringeren Energieverbrauch aus; es können auch billige Bleikathoden verwendet werden, und es findet keine Bildung von Fettsäureestern statt. (D. R. P. 247 454. Kl. 12o. Vom 24./3. 1911 ab. Ausg. 29./5. 1912.) *rf.* [R. 2239.]

**Dr. G. Albert Hempel, Leipzig-Ötzsch. Verf. zur Darstellung konz. Ameisensäure aus technischem Formiat** und konz. Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß technisches Formiat zunächst am besten im Vakuum entwässert und darauf durch allmähliches Einfließenlassen konz. Schwefelsäure zersetzt wird. —

Man braucht also nicht mehr nach D. R. P. 169 730 die Formiate zunächst in Ameisensäure zu lösen und diese Lösung dann mit Schwefelsäure zu zersetzen. (D. R. P. 247 490. Kl. 12o. Vom 19./7. 1907 ab. Ausg. 29./5. 1912.) *rf.* [R. 2240.]

**Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer A.-G. und Dr. Emil Franke, Grünau (Mark). Gefäße zur Aufbewahrung von Ameisensäure**, dadurch gekennzeichnet, daß man sie aus gut verzinnem Eisen herstellt. —

Für die Aufbewahrung konz. Ameisensäure war man bisher auf Gefäße aus Glas (Glasballons) und Holz (Holzbarrels) angewiesen. Der Glasballon hat den allgemein bekannten Nachteil geringer Haltbarkeit und geringen Fassungsraumes, so daß Körper, welche allein in ihm befördert werden sollen, in ihrer Versandfähigkeit sehr beschränkt sind, vom Export über See fast ausgeschlossen sind. Man war daher genötigt, um Ameisensäure nach weiteren Entfernungen zu versenden, Holzfässer zu verwenden. Das Holz hat nun den Nachteil, daß die für organische Körper ein außerordentlich gutes Lösungsmittel bildende Ameisensäure durch die aus dem Holz gelösten Bestandteile verunreinigt und besonders stark gefärbt wird. Des weiteren ist es schwer, für absolute Dichtheit der Holzfässer unter allen Transportverhältnissen Garantie bieten zu können. Dem Transport in metallischen Gefäßen, welche den Vorteil der absoluten Dichtheit und Bruchfestigkeit bieten, stellt sich die Eigenschaft der Ameisensäure, eine starke, fast die stärkste aller organischen Säuren zu sein, entgegen, so daß die meisten ihres Preises wegen für Transportgefäße in Betracht kommenden Metalle nicht verwendbar erschienen. Überraschend ist nun, daß Zinn gegenüber kalter Ameisensäure eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit besitzt. Es bildet sich zwar auf dem Zinn eine dünne Haut von Zinnformiat, letzteres ist aber in Ameisensäure so wenig löslich, daß es die darunter liegende Zinnschicht vor weite-

ren Angriffen schützt und in die Ameisensäure in so geringen, schwer nachweisbaren Mengen übergeht, daß für die Verwendbarkeit derselben keine Nachteile erzeugt werden. (D. R. P.-Anm. C. 21 350. Kl. 12/. Eing. 9./12. 1911. Ausg. 17./6. 1912.) *aj.* [R. 2595.]

**Dr. Gustav Albert Hempel, Leipzig-Ötzsch. Verf. zur Darstellung von Formiaten.** Vgl. Ref. Pat.-Anm. H. 50 181. S. 751. (D. R. P. 248 254. Kl. 12o. Vom 17./11. 1908 ab. Ausg. 18./6. 1912.)

**Kunheim & Co., Berlin-Niederschöneweide, und Dr. Arthur Stähler, Berlin. Verf. zur Herstellung von Doppelformiaten und Doppelacetaten des dreiwertigen Titans in wasserlöslicher kristallisierter Form**, dadurch gekennzeichnet, daß zu der konz. Lösung eines Salzes des dreiwertigen Titans die gesättigte Lösung eines Alkali-, Ammonium-, Erdalkaliformiates oder -acetates im Überschuß hinzugegeben und das auskristallisierte Produkt bei Abschluß der Luft isoliert wird. —

Die Herstellung der reinen Formiate und Acetate des dreiwertigen Titans stieß bisher wegen der leichten Löslichkeit und schweren Kristallisierbarkeit dieser Salze in der Praxis auf erhebliche Schwierigkeiten. *Großmann* (vgl. Chem.-Ztg. 1906, 907) konnte aus Lösungen, welche neben Titantrichlorid Natriumformiat oder Natriumacetat enthielten, die organischsauren Salze nicht durch Eindampfen kristallisiert erhalten, da die Lösungen schon bei gelindem Erwärmen unlösliche basische Verbindungen abscheiden. (D. R. P. 248 251. Kl. 12o. Vom 7./7. 1911 ab. Ausg. 18./6. 1912.)

*rf.* [R. 2564.]

**Firma E. Merck, Darmstadt. Verf. zur Darstellung von Cyanamidoameisensäureestern.** Vgl. Ref. Pat.-Anm. M. 45 347; S. 656. (D. R. P. 247 453. Kl. 12o. Vom 10./8. 1911 ab. Ausg. 28./5. 1912.)

**Fa. E. Merck, Darmstadt. 1. Verf. zur Darstellung von Halogenameisensäureestern** hydroxylierter aliphatischer, aromatischer und hydroaromatischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine nichtwässrige Lösung der Hydroxylverbindung Phosgen oder dessen Ersatzmittel einwirken läßt und den dabei frei werdenden Halogenwasserstoff nach Maßgabe seiner Entstehung durch Zugabe eines säurebindenden Mittels neutralisiert.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man als säurebindendes Mittel organische Basen benutzt, indem man diese langsam zu einem Gemisch von Hydroxylverbindung, Phosgen und Lösungsmittel tropfen läßt.

3. Ausführungsform nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man anorganische säurebindende Mittel benutzt, indem man diese allmählich in ein Gemisch von Hydroxylverbindung, Phosgen, Lösungsmittel und einem wasserentziehenden Agens einträgt.

4. Abänderung der Ausführungsform nach Anspruch 3, darin bestehend, daß man ohne besonders wasserentziehendes Agens arbeitet, dafür aber solche anorganische säureentziehende Mittel in geringem Überschuß verwendet, welche gleichzeitig auch Wasser binden. —

In den Beispielen ist die Einwirkung von Phosgen: auf Methylhexylcarbinol in Benzollösung unter darauffolgendem Pyridinzusatz, auf Thymol in Toluollösung in Gegenwart von geglühtem Natrium-

sulfat im Zusatz von wasserfreier Soda, auf Menthol in Benzollösung unter Zusatz von Pottasche beschrieben. Es entstehen die entsprechenden Chlorformiate. (D. R. P.-Anm. M. 46 773. Kl. 12o. Eing. 20./1. 1912. Ausg. 28./5. 1912.)

H.-K. [R. 2533.]

C. T. Kingzett und R. C. Woodcock. Die Erzeugung von Ameisensäure und Essigsäure durch atmosphärische Oxydation von Terpentinöl. (J. Soc. Chem. Ind. 31, 265—269 [1912].) Angaben über die bei der nassen und trockenen Oxydation von amerikanischem und russischem Terpentinöl, Pinen und Silvestren mit Luft erhaltenen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Weitere Versuche beziehen sich auf die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und auf den Verlauf der Oxydation bei Anwesenheit geringer Mengen Formaldehyd und Acetaldehyd. Es wird angenommen, daß ein organisches Superoxyd gebildet wird und zugleich entweder Essigsäure und Ameisensäure oder Acetaldehyd und Formaldehyd, die beiden Aldehyde werden in die entsprechenden Säuren übergeführt, wenn das organische Superoxyd bei der Berührung mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefert.

rn. [R. 2343.]

E. Späth. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate. (Wiener Monatshefte 33, 235 [1912].) Vf. teilt eine Reihe von Versuchen mit, bei denen er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate wasserfreie Acetate in guter Ausbeute darstellen konnte. Nur die Nitrate, welche Krystallwasser kräftig binden, reagieren gut, auch im entwässerten Zustande. Säuren beschleunigen die Reaktion. Wasserfreie Nitrate reagieren nur schwach, die Ausbeute ist gering. Die meisten Nitrate wurden mit Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht; dabei wurden Magnesium-, Cadmium-, Ferri-, Kobalt-, Mangan-, Cupri- und Chromiacetat neu dargestellt. Ktz. [R. 2085.]

Dr. Kurt Brand, Gießen. Verf. zur Herstellung von Dichloressigsäure, darin bestehend, daß man Trichloressigsäure der elektrochemischen Reduktion unterwirft. —

Zweckmäßig trennt man bei der elektrochemischen Reduktion von Trichloressigsäure das Bad in einen Anoden- und einen Kathodenraum. Als Anodenflüssigkeit kann Salzsäure, Schwefelsäure oder ein anderer geeigneter Elektrolyt Verwendung finden. Die Anode besteht aus Graphit, Bleisuperoxyd oder einem anderen anodisch beständigen Material. Die Kathode kann aus Blei, Kupfer, Nickel, verzinntem Kupfer oder einem anderen geeigneten Material bestehen. An sich ungeeignete Kathoden können dadurch verwendbar gemacht werden, daß man sie während der Elektrolyse mit einem für die Reduktion günstigen Überzuge versieht. Durch Zusatz von Wasserstoffüberträgern zum Katholyten kann die Wirkung der Kathode geregelt werden. Als Katholyt findet eine Lösung von Trichloressigsäure in Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel Verwendung. Bei der relativ großen elektrischen Leitfähigkeit von Trichloressigsäurelösungen ist der Zusatz eines weiteren Elektrolyten nicht unbedingt erforderlich. Die Kathodenstromdichte richtet sich nach der Art des angewandten Kathodenmaterials sowie nach der angewandten Konzentration der Trichloressigsäure-

lösung. Die Reduktionstemperatur soll 20—25° nicht übersteigen. (D. R. P. 248 661. Kl. 12o. Vom 27./4. 1911 ab. Ausg. 6./5. 1912.)

rf. [R. 2000.]

J. Meyerfeld. Über einen im Holzeßig vorkommenden Körper. (Methylcyclopentenol). (Chem. Ztg. 36, 549—552 [1912].) Der genannte Körper ist auf anderem Wege noch nicht hergestellt worden und dürfte als erster ungesättigter Ketonalkohol der Pentamethylenreihe oder als „cyclischer Zucker“ von Interesse sein. Seine Eigenschaften und die zur Ermittlung seiner Konstitution ausgeführten Versuche sind eingehend beschrieben.

rn. [R. 2472.]

Firma M. B. Vogel, Chemische Fabrik, Leipzig-Lindenau. Verf. zur Herstellung von Alkalitaratlösungen aus weinsäurehaltigen Rohmaterialien, gekennzeichnet durch die Verwendung von neutralen oder sauren schwefligsauren Alkalien zur Erzeugung von neutralem Alkalitartrat. —

Weinstein löst sich selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer, man verwendet deshalb bei der Aufarbeitung weinsäurehaltiger Rohmaterialien, um das Flüssigkeitsvolumen nach Möglichkeit zu beschränken, Alkalien oder Säuren und bildet im Filtrate den Weinstein durch Zusatz von Säuren oder Basen zurück. Die hierbei nebenher entstehenden Salze sind gewöhnlich wertlos. Als ein sehr brauchbares Lösungsmittel haben sich nun Lösungen schwefligsaurer Alkalien in neutraler oder saurer Form erwiesen, die sowohl weinsäuren Kalk umsetzen als auch Weinstein sehr reichlich auflösen. Durch neutrales Sulfid wird der etwa vorhandene Kalk sofort, durch Bisulfid nach dem Aufkochen unter Entweichen von schwefliger Säure gefällt. Das Filtrat vom schwefligsauren Kalk ist kalkfrei und enthält sämtliche Weinsäure. Man braucht nur durch Zusatz einer Säure den Weinstein zurückzubilden, wobei bei Verarbeitung weinsäuren Kalkes für den Zusatz der entsprechenden Menge eines Kalisalzes gesorgt werden muß. Besonders vorteilhaft verwendet man als Säure gasförmige schweflige Säure, weil man hierbei Lösungen von schwefligsauren bzw. doppelschwefligsauren Alkalien erhält, die in den Kreislauf der Fabrikation zurückgehen. (D. R. P. 248 163. Kl. 12o. Vom 10./4. 1910 ab. Ausg. 17./6. 1912.)

rf. [R. 2840.]

Gustave Fermaud, Genf, Schweiz. Verf. zur Herstellung von Weinstein, dadurch gekennzeichnet, daß zur Extraktion der Rohmaterialien heiße wässrige Lösungen von Aluminiumchlorid oder Aluminiumnitrat benutzt werden. —

Es ist bekannt, daß die Löslichkeit von Weinstein durch den Zusatz von Alaun beeinflußt werden kann. Beim Abdampfen von Lösungen dieser Gemische erhält man aber klebrige Massen, die ein Gemisch von Alaun und Weinsäuresalzen enthalten. Das neue Verfahren weist gegenüber den früheren Verfahren folgende hauptsächlichsten Vorteile auf: 1. hohe Konzentration und demgemäß Fortfall einer bedeutenden Menge von Brennmaterial, von Handarbeit, an motorischer Kraft und an Materialaufwand; 2. Erzielung von weißem und reinem Weinstein, Cremor tartari, durch eine einzige Lösung und Filtration und mit sehr verminderten Entfärbungskosten; 3. Fortfall jeder Gärung der Flüssigkeiten zu allen Jahreszeiten; 4. fast vollständige

Abwesenheit von mineralischen Nebenprodukten, hohe Ausbeuten und sehr niedriger Preis der für die Lösung benutzten Flüssigkeit. (D. R. P. 247 452. Kl. 12o. Vom 16./7. 1911 ab. Ausgeg. 28./5. 1912.)  
rf. [R. 2241.]

**Dr. J. D'Ans, Darmstadt. 1. Verf. zur Darstellung von organischen Persäuren**, gekennzeichnet durch Behandlung von organischen Säuren mit Wasserstoffsuperoxyd unter eventuellem Zusatz eines Beschleunigers.

2. Ausführungsform des gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, daß an Stelle der reinen Säuren als Ausgangsmaterial Gemische von Säuren und Persäuren, wie sie durch Behandlung von Säureanhydriden mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen, genommen werden und die darin enthaltene Säure alsdann zu weiterer Umsetzung mit Wassersuperoxyd gebracht wird. —

Es ist bisher nicht gelungen, aus organischen Säuren und  $H_2O_2$  direkt die entsprechenden Persäuren zu gewinnen. — Als Beschleuniger sind geeignet Schwefelsäure, andere Mineralsäuren und Salze. In den Beispielen werden Ameisen-, Essig-, Chloressig-, Propion-, Buttersäure usw. erwähnt und die Darstellung der Peressigsäure (aus 1 oder 2 Mol. Eisessig, 1 Mol. etwa 95%iges  $H_2O_2$ , 1%  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$ ) beschrieben. Aus den entstandenen Lösungen lassen sich die Persäuren durch Destillation oder Ausfrieren rein erhalten. (D. R. P.-Anm. A. 21 130. Kl. 12o. Eingr. 6./9. 1911. Ausgel. 9./5. 1912.)  
H.-K. [R. 2457.]

**[B]. Verf. zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe** mit Ausnahme des Methans, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe von Paraffinen oder Monohalogenparaffinen mit Halogen im Dunkeln oder bei beschränkter Lichtzufuhr mischt und das Gemisch einem künstlich erzeugten, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Licht aussetzt. —

Es gelingt auf diesem Wege leicht, z. B. mittels Uviollichts, die tief siedenden Paraffine, wie das Butan, Pentan, Hexan, Heptan usw., und ihre verschiedenen Isomeren in ihre Chlor- oder Bromderivate überzuführen. Analog verfährt man, wenn man Monohalogenparaffine in höherhalogenierte Kohlenwasserstoffe überführen will. (D. R. P.-Anm. B. 62 761. Kl. 12o. Eingr. 13./4. 1911. Ausgel. 4./7. 1912.)  
Sf. [R. 2813.]

**F. W. Frerichs. Die Gewinnung von Chloroform aus Chlorkalk und Äthylalkohol.** (Vers. Am. Inst. Chem. Engin., Washington, Dez. 1911.) Vf. hat vor 30 Jahren in St. Louis auf Grund von ausgedehnten Versuchen ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem zur Erzeugung von 45 kg reinem Chloroform 43,8 kg 35%iger Chlorkalk und 43,5 l 94%iger Alkohol verbraucht werden. Bedingung ist, daß die Konzentration des Alkohols in der Beschickung ungefähr 10% beträgt, daß für je 100 g 35%igen Chlorkalk mindestens 100 ccm von 94%igem Alkohol vorhanden sind, und daß der Alkohol und die Chlorkalklösung bei Siedetemperatur zusammengebracht werden. Der für das Verfahren benutzte Apparat ist genau beschrieben.  
D. [R. 1915.]

**[B]. Verf. zur Darstellung von Diolefinen**, dadurch gekennzeichnet, daß man Dihalogenparaffine, Monohalogenalkylene oder Halogenalkohole bzw. deren Ester bei höherer Temperatur und zweck-

mäßig unter vermindertem Druck mit katalytisch Halogenwasserstoff oder Halogenwasserstoff und Wasser bzw. Säure abspaltenden Substanzen behandelt. —

Als solche Mittel kommen z. B. in Betracht Bariumchlorid, Nickelchlorid, Bleichlorid, Tonerde usw. Um eine Wiedervereinigung des entstandenen Diolefins und des frei entweichenden Halogenwasserstoffs möglichst zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig unter vermindertem Druck und entzieht den aus dem Kontaktraum entweichenden Dämpfen den Halogenwasserstoff durch Absorption mit Lauge oder Kalkmilch o. dgl. Die nach vorliegendem Verfahren dargestellten Diolefine lassen sich insbesondere zur Gewinnung wertvoller Polymerisationsprodukte verwenden. (D. R. P.-Anm. B. 62 332. Kl. 12o. Eingr. 14./3. 1911. Ausgel. 28./5. 1912.)  
Sf. [R. 2418.]

**[Schering]. Verf. zur Darstellung von Glykolen aus Dihalogenbutanen und Homologen**, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dihalogenbutane und Homologe mit verdünnten wässrigen Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden behandelt. —

Es findet eine weit vollständigere Glykolbildung statt als bei Anwendung von Kaliumcarbonatlösungen. (D. R. P. 246 572. Kl. 12o. Vom 20./9. 1910 ab. Ausgeg. 6./5. 1912.)  
rf. [R. 2001.]

**[B]. Verf. zur Darstellung von Pinakon aus Aceton und Natrium**, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, die mit Natrium nicht reagieren, arbeitet. —

Es ist bekannt, daß Aceton bei der Behandlung mit Natrium Pinakon liefert, doch sind die Ausbeuten an letzterem hierbei außerordentlich gering (Thiele erhielt rund 12% der Theorie Pinakon, ber. auf angewandtes Natrium; Ber. 27, 455), und außerdem entstehen erhebliche Mengen an unverwertbaren Nebenprodukten. Nach vorliegendem Verfahren kann man das Mehrfache an Ausbeute erhalten. Man erhält auf diese Weise lediglich Pinakon neben Isopropylalkohol, der quantitativ in Aceton zurückverwandelt und so dem Prozeß wieder zugeführt werden kann. (D. R. P. 248 252. Kl. 12o. Vom 9./4. 1911 ab. Ausgeg. 17./6. 1912.)

rf. [R. 2839.]

**Dr. Georg Lewit, Ingweiler i. E. Verf. zur Darstellung von Schwefel und Alkali enthaltenden Formaldehydverbindungen**, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf das Reaktionsprodukt einwirken läßt, das beim Einführen eines Alkalisulfides in die Lösung eines Bisulfites entsteht. —

Der so entstehende Stoff ist kristallinisch und von eigentümlich knoblauchartigem Geruch. Schwefelfarbstoffe und die Farbstoffe der Thioindigo-gruppe werden davon reduziert und gelöst, weshalb das Produkt in hohem Maße zum Fixieren dieser Farbstoffe geeignet ist. Die Verbindung absorbiert Jod, reduziert  $KMnO_4$ ; verd. Säuren scheiden die freie Säure ab, konzentrierte zerstören unter Bildung von  $H_2S$  und  $SO_2$ . (D. R. P.-Anm. L. 31 074. Kl. 12o. Eingr. 6./10. 1910. Ausgel. 10./6. 1912.)  
H.-K. [R. 2622.]

**[B]. Verf. zur Darstellung von kristallisiertem Zinkformaldehydsulfoxylat**, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen, welche Monozinkformaldehydsulfoxylat enthalten, am besten unter vermindertem Druck, eindampft, in der Weise, daß die



Lösung nach erreichter Sättigung mit Krystallen von festem Monozinkformaldehydsulfoxylat in Berührung kommt, worauf man zweckmäßig noch weiter eindampft. —

Derartige Krystalle zum Impfen kann man erstmals z. B. erhalten, wenn man eine sehr stark eingedampfte Lösung von Zinkformaldehydhydro-sulfat mit Alkohol verrührt, wobei das Monozinkformaldehydsulfoxylat krystallinisch ausfällt, während das Zinkformaldehydisulfat in Lösung bleibt. Später können die nach vorliegendem Verfahren gewonnenen Krystalle zum Impfen dienen, und zwar genügen hierzu häufig Krystalle, welche durch Arbeitsgeräte, Kleider oder durch Krystallstaub enthaltende Luft in das die gesättigte Lösung enthaltende Eindampfgefäß eingebracht werden. (D. R. P. 248 253. Kl. 12o. Vom 9./4. 1911 ab. Ausgeg. 17. 6. 1912.) *rf.* [R. 2565.]

**Dr. Richard Escalas, München, und Hans Koepke, Koblenz. Reingewinnung der sauren Ammoniumsalze von  $\alpha$ -Oxysäuren.** Vgl. Ref. Pat.-Anm. E. 16 115; S. 603. (D. R. P. 247 240. Kl. 12o. Vom 17./8. 1910 ab. Ausgeg. 23. 5. 1912.)

**Richter & Richter, Berlin. Verf. zum Reinigen von Flüssigkeiten, im besonderen von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Rohspirit,** gekennzeichnet durch die Verwendung einer aus Brikettfabrikationsstaub durch trockene Destillation unter Zusatz fein verteilter mineralischer Stoffe hergestellten Kohle. —

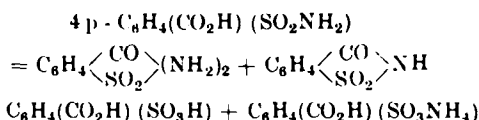
Beispielsweise sollen durch einfache mechanische Behandlung mit der aktiven Kohle rohes Leuchtöl (sogenanntes Waschpetroleum) in reinstes „Salonpetroleum“ umgewandelt und ebenso Kartoffel- oder Kornspirit so weit gereinigt werden, daß er zu Getränken, Likören und Parfüms verarbeitet werden kann. (D. R. P. 247 689. Kl. 23b. Vom 5./3. 1910 ab. Ausgeg. 4. 6. 1912.) *aj.* [R. 2484.]

**J. G. Ellerton. Schwefelverbindungen im Benzol.** (J. of Gaslight and Water Supply 117, 222 [1912]. Newcastle.) Von Schwefelverbindungen kommen im Benzol in erster Linie Schwefelkohlenstoff und Thiophen, in geringerem Maße Mercaptan vor. Von den Bestimmungsmethoden des Gesamtschwefels, die für Benzol anwendbar sind, ist die von *Irwin* die beste, doch erfordert das Resultat die Multiplikation mit einem konstanten Faktor. Diese Methode beruht auf der Verbrennung des Benzols und Auffangung der Verbrennungsprodukte in Ammoniumcarbonat, worauf nach Oxydation der Schwefel als Bariumsulfat gefällt und gewogen wird. Schwefelkohlenstoff wird nach der Methode von *Nickels* durch Umwandlung in Kaliumxanthogenat bestimmt. Letzteres wird in essigsaurer Lösung mit  $^{10}$ -n. Kupfersulfat titriert, mit Zuhilfenahme von Kaliumferrocyanid als Indicator. Thiophen wird nach der Methode von *Denigès* durch Fällung mit Quecksilbersulfat bestimmt. — Die Verfahren zur Entfernung der Schwefelverbindungen: Schwefelkohlenstoff wird durch Fraktionieren getrennt, während Thiophen durch Behandlung mit starker Schwefelsäure aus dem Benzol gelöst wird. Hierbei tritt auch ein nicht unbedeutender Verlust an Benzol ein. Versuche, statt Schwefelsäure Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden, haben ergeben, daß die Wirkung beider viel zu schwach ist, da der Vorgang der Thiophenbeseitigung nicht nur ein Oxydationspro-

zeß, sondern auch eine Polymerisation und Kondensation ist. *Fürth.* [R. 2263.]

**J. G. Ellerton. Die Ermittlung und Entfernung von Schwefelverbindungen in Handelsbenzol.** (J. Soc. Chem. Ind. 31, 10—12 [1912].) Als Schwefelverbindungen kommen in Betracht Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Mercaptane. Die *Carius*-sche Schwefelbestimmungsmethode ist nicht anwendbar. Überleiten über zur Rotglut erhitzten Kalk gab zu niedrige Resultate. Verbrennen von Benzol, gemischt mit Methylalkohol in einer Lampe, die oben mit Ammoniumcarbonat umgeben war, Oxydieren der an Ammoniak gebundenen Schwefeloxyde mit Brom und Bestimmen der Schwefelsäure als Bariumsulfat gab unter sich stimmende Resultate, die aber zu niedrig waren und erst nach Multiplikation mit etwa 1,8 richtig wären. Für die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffschwefels wurde die Bestimmung des Kaliumxanthats mit Kupfersulfat und Kaliumferrocyanid als Indicator versucht. Thiophen wurde durch Füllen der Lösung von Benzol im Methylalkohol mit konz. Mercurisulfatlösung und Wägen des bei 115° getrockneten Niederschlages bestimmt. Schwefelkohlenstoff ist wegen seines abweichenden Siedepunktes aus dem Benzol leicht zu entfernen, bei der Entfernung des Thiophens durch starke Schwefelsäure spielt die Stärke der Säure eine wesentliche Rolle. Weitere Versuche beziehen sich auf die Benutzung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Bleisuperoxyd zur Oxydation des Thiophens. *rn.* [R. 2347.]

**W. B. Stoddart. Eine weitere Untersuchung der durch Wärme auf p-Sulfamidobenzoesäure entstehenden Produkte.** (Am. Chem. J. 47, 1—20 [1912].) Vf. gibt am Schluß seiner Arbeit folgende Zusammenfassung. Nach den Analysen der Natrium- und Bariumsalze der „Iso“-säure scheint es, daß die Säure nicht isomer ist mit der p-Sulfamidobenzoesäure, aber mit dieser bis auf 1 Mol. Wasser übereinstimmt. Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Mg- und K-Salzes der Säure, die aus dem „un-schmelzbaren“ Diamid der p-Sulfobenzoesäure entsteht, zeigen, daß beide die Salze einer mit p-Sulfamidobenzoesäure isomeren Säure oder einer Iso-p-sulfamidobenzoesäure, aber nicht der früher beschriebenen sind. Anscheinend stehen nach dem Verhalten dieser Salze beide N-Atome im „un-schmelzbaren“ Diamid in Verbindung mit Kohlenstoff, und die mit p-Sulfamidobenzoesäure isomere Verbindung ist wahrscheinlich p-Carbamidobenzolsulfosäure. Nimmt man die Anhydridformel von *Muckemfusz* Isosäure als richtig an, so kann die Wirkung der Wärme auf p-Sulfamidobenzoesäure in folgender Weise dargestellt werden.



Diesen Verlauf zeigt die Bildung sämtlich beobachteter Körper, des „un-schmelzbaren“ Diamids, der freien p-Sulfobenzoesäure, ihres  $NH_4$ -Salzes und der Isosäure an. *L.* [R. 2301.]

[Bv.] Verf. zur Darstellung von Aminobenzoylverbindungen. Vgl. Ref. Pat.-Anm. F. 32 273; S. 606. (D. R. P. 247 818. Kl. 12o. Vom 2./5. 1911 ab. Ausgeg. 7./6. 1912.)

**Soc. Chimique des Usines du Rhône Anct. Gllhard, P. Monnet & Cartier, Paris.** Verf. zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. Abänderung des durch Patent 237 358 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß der Reaktionsflüssigkeit Magnesiumsulfat oder andere Substanzen, die das freie Alkali abzustumpfen fähig sind, beigelegt werden. —

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd geschützt, dadurch gekennzeichnet, daß man Permanganate in annähernd theoretischer Menge auf neutrale wässrige Lösungen der Salze von o-Nitrophenylnitromethan einwirken läßt. Es ist gefunden worden, daß das hierbei frei werdende Alkali einen schädlichen Einfluß auf die Ausbeute an Aldehyd hat; es ist ferner gefunden worden, daß diesem Einfluß entgegengearbeitet werden kann durch Zusatz von Magnesiumsulfat oder einem ähnlich wirkenden Körper. (D. R. P. 246 659. Kl. 12o. Vom 16./8. 1910 ab. Ausgeg. 6./5. 1912. Zus. zu 237 358 vom 31./10. 1909. Diese Z. 24, 1888 [1911].)

rf. [R. 2003.]

**Schülke & Mayr und Dr. Paul Flemming, Hamburg.** Verf. zur Herstellung komplexer Verbindungen aus Halogenphenolen und deren Homologen. Vgl. Ref. Pat.-Anm. Sch. 36 287; S. 606. (D. R. P. 247 410. Kl. 12q. Vom 4./5. 1911 ab. Ausgeg. 29./5. 1912.)

**Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.** Verf. zur Darstellung organischer Schwefelverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß organische Verbindungen mit Ausnahme der Körper der Diphenylaminreihe mit Schwefel in Gegenwart von geringen Mengen Jod oder jodabspaltenden Stoffen erhitzt werden. —

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die verschiedenartigsten, beispielsweise der Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe angehörenden Verbindungen in Gegenwart geringer Mengen von Jod oder jodabspaltenden Stoffen viel leichter und vollständiger geschwefelt werden als ohne Jod. Früher sind schon Katalysatoren zur Förderung der Schwefelung mit Schwefel bei der Schwefelalkalischmelze, also bei den Mehrfachschwefelalkalien angewandt worden. In keinem Falle ist aber die Wirkung geringer Mengen von Katalysatoren bei der Schwefelung organischer Substanzen mit Schwefel ohne Schwefelalkali bekannt geworden. (D. R. P. 247 186. Kl. 12o. Vom 23./4. 1910 ab. Ausgeg. 21./5. 1912.)

rf. [R. 2388.]

**Dr. Kurt H. Meyer, München.** 1. Verf. zur Darstellung von Anthrachinon, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthracen mit neutralen oder sauren Lösungen von Ferrisalzen bei Temperaturen oberhalb 100° behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Reaktion entstehenden Ferrosalze mit Luftsauerstoff, eventuell unter Zusatz von Katalysatoren wie Natriumnitrit oder Kupfersalzen und eventuell in einer Operation mit der Oxydation des Anthracens wieder in Ferrisalze überführt. —

Wie beim Chromsäureverfahren wird hierbei in wässriger Suspension gearbeitet und eine glatte, vollständige Oxydation erzielt. (Die Autoxydation des Ferrosalzes wird durch 5% Kupfersulfat um

das Zehnfache, durch 0,3% Natriumnitrit um mehr als das Hundertfache beschleunigt.) (D. R. P.-Anm. M. 46 377. Kl. 12o. Eingr. 1./12. 1911. Ausgel. 30./5. 1912.) H.-K. [R. 2458.]

[B]. Verf. zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäuren und deren Derivaten, darin bestehend, daß man auf in 1-Stellung negativ substituierte Anthrachinon-2-carbonsäuren oder deren Derivate Ammoniak bzw. primäre oder sekundäre Aminoverbindungen, zweckmäßig bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferverbindungen und bei Anwesenheit eines säurebindenden Mittels, einwirken läßt. —

o-Aminocarbonsäuren der Anthrachinonreihe mit  $\alpha$ -ständiger Aminogruppe sind bisher nicht beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, daß man zu solchen Körpern und deren Derivaten nach vorliegendem Verfahren auf leichte und glatte Weise gelangt. Hierbei wurde weiter gefunden, daß sich auch solche Aminoverbindungen verwenden lassen, welche salzbildende Gruppen enthalten. Die so erhaltenen Körper sollen als Ausgangsstoffe für die Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. (D. R. P. 247 411. Kl. 12q. Vom 5./1. 1911 ab. Ausgeg. 31./5. 1912.) rf. [R. 2543.]

[B]. Verf. zur Darstellung von schwefelhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man die Disulfide oder Mercaptane von Diarylketon-carbonsäuren mit kondensierenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum, behandelt und gegebenenfalls die so erhaltenen Anthrachinondisulfide nach den üblichen Methoden zu den entsprechenden Mercaptanen reduziert. —

Die Mercaptane der Anthrachinonreihe sind bisher entweder aus den Rhodananthrachinonen durch Behandeln mit Alkali (vgl. Patentschrift 208 640, Kl. 12q) oder aus den Chloranthrachinonen bzw. Anthrachinonsulfosäuren durch Behandeln mit Schwefelalkalien (vgl. Patentschriften 204 772, 206 536, und 212 857, Kl. 22d) dargestellt worden. Es wurde nun gefunden, daß man auf leichte Weise und mit guter Ausbeute nach diesem Verfahren zu Anthrachinondisulfiden oder -mercaptanen gelangt. Die so erhältlichen Produkte können zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. (D. R. P. 247 412. Kl. 12q. Vom 14./5. 1911 ab. Ausgeg. 31./5. 1912.) rf. [R. 2544.]

**Chr. Seer.** Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid. (Wiener Monatshefte 33, 33 bis 44 [1912].)

[M]. Verf. zur Darstellung von Oxydationsprodukten des 1- und 2-Aminoanthrachinons, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1- oder 2-Aminoanthrachinon mit Chlorkalklösung in der Wärme behandelt. —

Erwärmt man z. B. 2-Aminoanthrachinon mit Chlorkalklösung, so tritt alsbald stürmische Reaktion ein, und man erhält ein hell strohgelbes Produkt, welches als ein Gemenge von 2-Azoanthrachinon mit dem bekannten Anthrachinonazhydrin (vgl. Ber. 36, 3431—3434 [1903]) in wechselnden Verhältnissen erkannt wurde. Alkalische Reduktionsmittel, z. B. Hydrosulfit und Ammoniak oder Traubenzucker und Alkalien, sowie Halogenwasserstoffsäuren verwandeln das Anthrachinonazhydrin in blaue Farbstoffe; die alkalischen

Reduktionsmittel reduzieren gleichzeitig das 2-Azo-anthracinon zum Aminokörper, die Halogenwasserstoffsäuren lassen es unverändert. (D. R. P. 247 352. Kl. 12p. Vom 4./9. 1909 ab. Ausgeg. 25./5. 1912.)  
rf. [R. 2238.]

[Grisehlm-Elektron]. Verf. zur Darstellung von Anthranol aus Anthracinon, darin bestehend, daß man Anthracinon in wässriger oder essigsaurer Suspension mit Eisen und Salzsäure, mit Eisen und Eisenchlorür oder mit Eisenchlorür allein erhitzt. —

In essigsaurer Suspension empfiehlt es sich nur dann zu arbeiten, wenn es sich, wie bei der Dianthrondarstellung, darum handelt, das gebildete Anthranol in der Essigsäurelösung weiter zu verarbeiten. Man braucht zur fertigen Anthranollösung nur Eisenchloridlösung zuzufügen und aufzukochen, um in einer Operation aus Anthracinon Dianthron zu erhalten. (D. R. P. 249 124. Kl. 12o. Vom 1./7. 1910 ab. Ausgeg. 11./7. 1912.) rf. [R. 2855.]

Dr. Jacob Meyer, Berlin-Lichterfelde. Verf. zur Darstellung von Anthracenderivaten. Vgl. Ref. Pat.-Anm. M. 44 103; S. 509. (D. R. P. 247 187. Kl. 12o. Vom 25./3. 1911 ab. Ausgeg. 24./5. 1912.)

[Kalle]. Verf. zur Darstellung von Monochlor-1-diazo-2-oxy- und -2-diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Diazo-2-oxy- oder 2-Diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren in Gegenwart von anhydridhaltiger Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz eines Chlorüberträgers, wie Jod, zweckmäßig unter gelindem Erwärmen, mit Chlor behandelt. — (D. R. P. 246 573. Kl. 12q. Vom 10./12. 1910 ab. Ausgeg. 4./5. 1912.) rf. [R. 2006.]

[Kalle]. Verf. zur Darstellung von Monochlor-1-diazo-2-oxy- und -2-diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren. Vgl. Ref. Pat.-Anm. K. 47 414; S. 510. (D. R. P. 246 574. Kl. 12q. Vom 22./3. 1911 ab. Ausgeg. 4./5. 1912. Zus. zu 246 573 vom 10./12. 1910. Vgl. vorst. Ref.) [R. 2025.]

[A]. Verf. zur Darstellung von Indophenolen der Benzimidazolreihe und deren Leukoderivaten. Vgl. Ref. Pat.-Anm. A. 20 565; S. 656. (D. R. P. 248 091. Kl. 12p. Vom 11./5. 1911 ab. Ausgeg. 17./6. 1912.)

[M]. Verf. zur Herstellung von Indophenolartigen Kondensationsprodukten, darin bestehend, daß man p-Nitrosophenol oder dessen Substitutionsprodukte und Methylencarbazol in konzentriert schwefelsaurer Lösung aufeinander einwirken läßt und die so erhaltenen indophenolartigen Kondensationsprodukte gegebenenfalls in der üblichen Weise mit Schwefelalkali zu den entsprechenden Leukoderivaten reduziert. —

Formaldehydverbindungen aromatischer Amine sind bisher mit Nitrosophenolen noch nicht kondensiert worden. (D. R. P. 246 714. Kl. 12p. Vom 16./12. 1910 ab. Ausgeg. 7./5. 1912.)

rf. [R. 2004.]

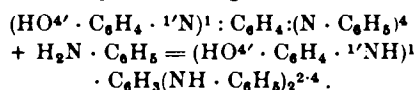
[A]. Verf. zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten. Abänderung des durch Patent 243 545 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle des Perimidins oder seiner Derivate hier andere, sich vom 1.8-Diaminonaphthalin ableitende, die Stickstoffatome ebenfalls in einem heterocyclischen Ring enthaltende Verbindungen verwendet. —

So kann man beispielsweise das Dihydrothio-

perimidon-2 durch Kondensation mit Chinonchlorimid in ein Indophenol überführen; desgleichen liefert die aus dem 1.8-Diaminonaphthalin mit salpetriger Säure erhaltliche Aziminoverbindung z. B. durch Kondensation mit Dichlorchinonchlorimid ein Indophenol. (D. R. P. 247 592. Kl. 12p. Vom 17./6. 1911 ab. Ausgeg. 31./5. 1912. Zus. zu 243 545 vom 19./3. 1911. Vgl. S. 606.) rf. [R. 2542.]

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Main. Verf. zur Darstellung von arylaminosubstituierten Leuko-Indophenolen, darin bestehend, daß man auf die aus Diphenylamin und p-Nitrosophenolen bzw. p-Aminophenolen erhältlichen Indophenole primäre aromatische Amine oder Kernsubstitutionsprodukte derselben einwirken läßt. —

Diese Arylamino-leuko-indophenole erweisen sich als wertvolle Ausgangsstoffe zur Darstellung von Farbstoffen der Sulfreihe. Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich unter Mitwirkung eines N-Wasserstoffatoms des Anilins, wobei vermutlich eine Anlagerung des Anilinrestes an den chinoiden Rest des Indophenols erfolgt, nach der Gleichung



In den Beispielen wird beschrieben: Indophenol (aus Diphenylamin und p-Nitrosophenol) + Anilin; an Stelle dessen können die Toluidine und Naphthylamin, ferner Diamine (m-Toluyldiamin, p-Aminoacetanilid), Aminophenole (p-Aminophenol, Diamino-2.4-phenol) und allenfalls Halogenaniline (z. B. o-Chloranilin) angewandt werden (nicht aber Nitro-aniline, Anilin-sulfon- oder -carbonsäuren oder sekundäre oder tertiäre Basen). (D. R. P.-Anm. F. 32 711. Kl. 12q. Eing. 12./7. 1911. Ausg. 24./6. 1912.) H.-K. [R. 2717.]

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Main. Verf. zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Carbazolindophenolen und aromatischen Aminoverbindungen, darin bestehend, daß man die Carbazolindophenole in saurer Lösung bzw. Suspension auf primäre oder sekundäre aromatische Amine oder deren Kernsubstitutionsprodukte einwirken läßt. —

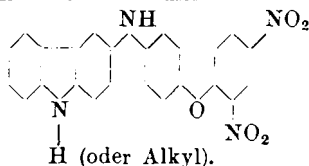
Die bekannten von Carbazol sich ableitenden Indophenole (D. R. P. 230 119 und Amer. Patent 931 598, Beispiel 2) reagieren mit Arylaminen noch leichter und rascher als die entsprechenden Indophenole aus Diphenylamin (vgl. Anm. F. 32 711. Kl. 12q, s. o.). Deshalb ist das Verfahren hier auch auf Derivate, wie Arylamin-, Sulfon-, -carbonsäuren, Nitroarylamine und sekundäre Basen anwendbar. Da die Carbazolindophenole wegen ihrer Alkaliunlöslichkeit die Chinonbindung vermutlich im Phenolrest enthalten, so wird der Eintritt der Substituenten an dieser Stelle erfolgen (also nicht ganz analog wie bei den Diphenylamin-indophenolen). Die neuen Stoffe sind leicht in Alkali (die den Metanilsäurerest enthaltenden schon in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) löslich. Die Färbungen der daraus durch Oxydation entstehenden Indophenole gehen nach Dunkelviolett bis Violett-schwarz und Blauschwarz (Naphthalinderivate). In den Beispielen sind aufgeführt: Indophenol aus Carbazol und p-Nitrosophenol (p-Nitroso-o-kresol) + Anilin. An dessen Stelle kann treten: Metanilsäure oder Amino-5-oxy-2-benzoesäure, Me-

thylanilin, m-Nitro-anilin, p-Phenylendiamin, Amino-2-nitro-4-phenol, Methyl-4-diamino-2,6-phenol, Amino-2-nitro-4-oxy-4'-diphenylamin, Diamino-2,4-oxy-4'-diphenylamin, o-Chlor-anilin, p-Amino-phenol, Amino-1-oxy-5-naphthalin, Amino-2-oxy-8-naphthalin-sulfonsäure-6,  $\alpha$ , p-Aminophenol-disulfonsäure. Die neuen Stoffe dienen als Ausgang zu echten, namentlich küpenfärbenden Schwefelfarbstoffen. (D. R. P.-Anm. F. 33 432. Kl. 12p. Einger. 12./7. 1911. Ausgel. 24./6. 1912.)

H.-K. [R. 2716.]

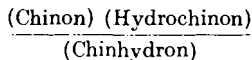
[C]. **Verf. zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und den Leukindophenolen, welche sich vom Carbazol ableiten.** Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und den Leukindophenolen, die sich aus Carbazol, dessen am Stickstoff substituierten Derivaten und p-Nitrophenolen ableiten, darin bestehend, daß man die Komponenten in Gegenwart von Alkalien in geeigneten Lösungsmitteln erhitzt. —

Die neuen Stoffe liefern beim Erhitzen mit Polysulfiden wertvolle Farbstoffe. Sie haben die allgemeine Konstitutionsformel



In den Beispielen sind die Kondensationsprodukte aus Dinitro-2,4-chlor-1-benzol und Carbazol (oder N-Äthylcarbazol) + p-Nitrosophenol beschrieben. (D. R. P.-Anm. C. 20 926. Kl. 12p. Einger. 22./7. 1911. Ausgel. 1./7. 1912.) H.-K. [R. 2715.]

**R. Lutter und A. Leubner. Über die Dissoziation von Chinhydron in wässriger Lösung.** (J. prakt. Chem. 1912, 314.) Vff. bestimmten titrimetrisch die Löslichkeit von Chinhydron und Chinon in Wasser, sowie von Chinhydron in hydrochinon- und in chinonhaltigem Wasser. Es ergab sich, daß eine bei 25,1° gesättigte Chinhydronlösung zu 93% in ihre Komponenten gespalten war; die Dissoziationskonstante



wurde bei 25,1° zu etwa 0,23 gefunden.

K. [R. 2433.]

[M]. **Verf. zur Darstellung eines Umwandlungsproduktes des  $\alpha$ -Isatinanilids**, dadurch gekennzeichnet, daß man  $\alpha$ -Isatinanilid mit Benzoylchlorid erhitzt. —

Es entsteht eine wohl charakterisierte, hellgelb gefärbte Verbindung, welche als ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herstellung von Farbstoffen erkannt wurde. (D. R. P. 246 715. Kl. 12p. Vom 25./5. 1911 ab. Ausgeg. 6./5. 1912.)

rf. [R. 2005.]

**Trent. B. Johnson und Ch. Hoffmann. Über Hydantoin.** Die Einwirkung von Brom auf Tyrosinhydantoin. 8. Mitteilung. (Am. Chem. J. 47, 20—27 [1912]. New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale University.) Brom reagiert anormal mit Tyrosinhydantoin, neben 3, 5-Dibromtyrosinhydantoin entsteht als Hauptprodukt 3, 5-Dibrombenzalhydantoin, das auch durch Kondensation von 3, 5-Di-

brom-4-hydroxybenzaldehyd mit Hydantoin erhalten wurde. 3, 5-Dibromtyrosinhydantoin wird durch Brom in Eisessig auf das ursprüngliche 3, 5-Dibrombenzalhydantoin übergeführt.

L. [R. 2299.]

**F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach. Verf. zur Darstellung der Esterschwefelsäuren von Oxy-säureestern der Alkamine**, dadurch gekennzeichnet, daß man hochprozentige, gegebenenfalls anhydridhaltige Schwefelsäure auf Oxy-säureester der Alkamine oder deren Salze, mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels, bei Temperaturen unter 100° einwirken läßt, das Reaktionsgemisch, zweckmäßig unter Vermeidung einer wesentlichen Temperaturerhöhung, mit Wasser versetzt und aus der erkalteten Lösung die Esterschwefelsäuren, gegebenenfalls unter Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure mit Alkali oder Ammoniak, abscheidet. —

Hesse (Liebigs Ann. 277, 294 u. 295 [1893]) erhielt bei längerem Stehen von Hyoscyamin oder Atropin in konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgender Behandlung mit Alkali Belladonnin, eine harzige gelbliche Masse. Beim Erwärmen von Atropin mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Orangen oder Schlehdornblüten, was auf eine weitergehende Zersetzung hindeutet. Läßt man auf Atropin oder Hyoscyamin kalte konzentrierte Schwefelsäure einwirken, gießt sofort in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man ein Apotropin, das sich von Atropin durch den Weniggehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet (Hesse, Liebigs Ann. 277 293 [1893], Abs. 2 von oben). Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich Oxy-säureester der Alkamine nach vorliegendem Verfahren mit konzentrierter Schwefelsäure zu beständigen neuen Verbindungen vereinigen lassen. Es entstehen Esterschwefelsäuren der betreffenden Alkaloide, die sich intramolekular salzartig absättigen. (D. R. P. 247 455. Kl. 12p. Vom 7./5. 1911 ab. Ausgeg. 29./5. 1912.) rf. [R. 2237.]

**F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach. Verf. zur Darstellung der Esterschwefelsäuren der Alkylammoniumsalze von Oxy-säureestern der Alkamine.** Weitere Ausbildung des durch Patent 247 455 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier zwecks Darstellung der Esterschwefelsäuren der Alkylammoniumsalze von Oxy-säureestern der Alkamine an Stelle der Oxy-säureester von Alkalinen deren Alkylammoniumsalze verwendet. —

Diese Esterschwefelsäuren sind in ihren Eigenschaften denjenigen des Hauptpatents sehr ähnlich. Von den entsprechenden Sulfatalkylaten unterscheiden sie sich ebenfalls durch ihr Verhalten gegenüber Bariumchlorid und Alkali (keine Fällung). Die wässrige Lösung der Sulfate bleibt gesättigt, wenn man sie mit Alkali versetzt und wieder ansäuert. Im Gegensatz dazu verwandeln sich die Esterschwefelsäuren auf Zusatz von Alkali in die entsprechenden Apoverbindungen, und die wieder angesäuerte Lösung verbraucht Brom oder Permanganat. Unterschiede sind auch in bezug auf Löslichkeit und Krystallformen festzustellen. (D. R. P. 247 456. Kl. 12p. Vom 30./5. 1911 ab. Ausgeg. 29./5. 1912. Zus. zu 247 455 vom 7./5. 1911; vgl. vorst. Ref.) rf. [R. 2236.]

## II. 17. Farbenchemie.

[A]. **Verf. zur Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen** durch Kombination von diazotierten 4'-Acidylamino-4-aminodiphenyl-3-sulfosäuren mit 2-Arylamidonaphtholsulfosäuren in alkalischer Lösung. —

Die Farbstoffe zeichnen sich durch große Verwandschaft zur pflanzlichen Faser, sowie durch gute Echtheitseigenschaften aus. Sie erzeugen auf Baumwolle rote bis violette Töne. Die bisher noch nicht beschriebenen 4'-Acidylamino-4-aminodiphenyl-3-sulfosäuren werden aus der entsprechenden Benzidinsulfosäure durch Acidylieren nach bekannten Methoden erhalten. (D. R. P.-Anm. A. 21 456. Kl. 22a. Eingr. 28. 11. 1911. Ausgel. 11. 7. 1912.) *Sf.* [R. 2811.]

[A]. **Verf. zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen** durch Kombination von diazotierter Pikrinsäure mit 1-Acidylamino-4-naphtholen. —

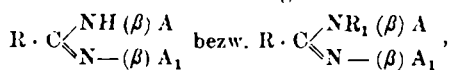
Nach vorliegendem Verfahren werden gute Beizenfarbstoffe erhalten, die sich besonders in Verbindung mit Alkalichromat und Ammoniumsulfat für das Einbadverfahren eignen. Man erhält danach von größter Schonung der Wolle olivgrüne Töne von außerordentlicher Echtheit. (D. R. P.-Anm. A. 19 386. Kl. 22a. Eingr. 7. 9. 1910. Ausgel. 8. 7. 1912.) *Sf.* [R. 2810.]

[C]. **Verf. zur Darstellung von Trisazofarbstoffen**, darin bestehend, daß man Periamidonaphtholsulfosäuren einerseits mit diazotierten primären Aminen, wie z. B. Anilin, Nitranilin, Halogenanilin und andererseits mit den Diazoverbindungen derjenigen Aminoazosulfosäuren kuppelt, die durch Einwirkung von diazotierten Aminophenyläthersulfosäuren auf weiterdiazotierbare Amine, wie z. B.  $\alpha$ -Naphthylamin, o- oder m-Toluidin, p-Xylidin oder m-Amino-p-kresoläther entstehen. —

Die Farbstoffe zeichnen sich durch große Walkerechtigkeit aus. Von den in der amerikanischen Patentschrift 958 830 beschriebenen Farbstoffen unterscheiden sich die des vorliegenden Verfahrens durch die Einschaltung einer diazotierbaren Mittelkomponente wie  $\alpha$ -Naphthylamin, Aminokresoläther u. dgl. Diese Abänderung äußert sich in einer erheblichen Steigerung der Wasch- und Walkechtheit. (D. R. P.-Anm. C. 21 070. Kl. 22a. Eingr. 18. 9. 1911. Ausgel. 11. 7. 1912.) *Sf.* [R. 2812.]

[B]. **Verf. zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe**. Abänderung des Verfahrens nach Patent 246 477, darin bestehend, daß man  $\beta$ -Aminoanthrachinone oder deren Derivate statt unter Verwendung von Tetrachlorkohlensstoff mit anderen zur Darstellung von Amidinen geeigneten Säurederivaten von Carbonsäuren bzw. Orthocarbonsäuren, wie Orthocarbonsäureestern, Imidoäthern, Imidchloriden, Chloriden, in entsprechende symmetrische oder gemischte Amidine überführt. —

Es hat sich gezeigt, daß die nach dem Patent 246 477 erhaltenen Kondensationsprodukte tatsächlich Amidinderivate sind, und daß die vom 2-Aminoanthrachinon oder dessen Derivaten sich ableitenden Amidine von der generellen Formel



worin R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, R<sub>1</sub> Alkyl

oder Alkyl, einschließlich Anthrachinonyl, A und A<sub>1</sub> gleiche oder verschiedene Anthrachinonylreste bedeuten, ganz allgemein wertvolle Küpenfarbstoffe sind. (D. R. P. 248 656. Kl. 22b. Vom 2./8. 1911 ab. Ausgeg. 2./7. 1912. Zus. zu 246 477 vom 3./6. 1911. Vgl. S. 1261.) *rf.* [R. 2883.]

[B]. 1. **Verf. zur Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe**, dadurch gekennzeichnet, daß man negativ substituierte Anthrachinonacridone oder Anthrachinonthioxanthone mit Mercaptoverbindungen kondensiert.

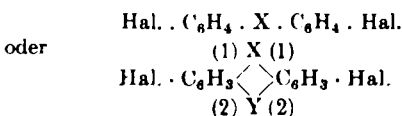
2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man durch Mercaptoester substituierte Amino- oder Mercaptoarylanthrachinoncarbonsäuren zu den Acridon- oder Thioxanthonderivaten kondensiert. —

Auf letztere Weise wird vielfach die Darstellung der gewünschten Verbindungen ganz bedeutend erleichtert oder sogar überhaupt erst ermöglicht. Auch lassen sich dabei unter Umständen mehrere Kondensationen zu einer einzigen Operation vereinigen. Die erhaltenen Produkte sind Küpenfarbstoffe von vorzüglichen Echtheitseigenschaften. (D. R. P. 248 996. Kl. 22b. Vom 10. 8. 1911 ab. Ausgeg. 8. 7. 1912.) *rf.* [R. 2884.]

[B]. **Verf. zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe**, dadurch gekennzeichnet, daß man im Acylrest halogensubstituierte Acylaminoanthrachinone oder deren Derivate mit Aminoanthrachinonen oder deren Derivaten kondensiert. —

Man erhält unter Abspaltung von Halogenwasserstoff neue Kondensationsprodukte, die den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen. (D. R. P. 248 997. Kl. 22b. Vom 20./8. 1911 ab. Ausgeg. 8./7. 1912.) *rf.* [R. 2885.]

[By]. **Verf. zur Darstellung von küpenfärbenden Arylaminoanthrachinonderivaten**. Abänderung des durch Patent 175 069, Kl. 12, geschützten Verfahrens zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten, darin bestehend, daß man Halogenbenzolderivate der Form



(X = O, S oder NH; Y = beliebiges Radikal mit zwei freien Valenzen an einem Atom, z. B. CO, NH) mit 2 Mol. Aminoanthrachinonen oder deren Derivaten kondensiert. —

Durch das Hauptpatent ist die Darstellung von Arylaminoanthrachinonen aus Aminoanthrachinonen und Halogenbenzolen geschützt. In den beiden Zusätzen 215 294, Kl. 22b, und 230 409, Kl. 22b, sind dann weiterhin küpenfärbende Arylaminoanthrachinone beschrieben, die man durch Kondensation von 2 Mol. eines Aminoanthrachinons mit 1 Mol. Dihalogenbenzol bzw. Dihalogendiphenyl erhält. (D. R. P. 248 655. Kl. 22b. Vom 9./7. 1910 ab. Ausgeg. 29./6. 1912. Zus. zu 175 069 vom 10./1. 1905. Diese Z. 20, 469 [1907].) *rf.* [R. 2886.]

[By]. **Verf. zur Darstellung von Thioäthern der Anthrachinonreihe**, welche aus zwei Anthrachinonmolekülen, verbunden durch ein Schwefelatom, bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenanthrachinone und deren Derivate auf Schwefel-

metalle, mit Ausnahme der Sulfhydrate, bis zum Austausch beider Metalläquivalente durch Anthrachinonreste einwirken läßt. —

Die so erhaltenen Produkte sind wertvolle Küpenfarbstoffe und gleichfalls auch als Ausgangsmaterialien für weitere Farbstoffe verwendbar. (D. R. P.-Anm. F. 32 584. Kl. 22b. Einger. 20./6. 1911. Ausgel. 11./7. 1912.) *Sf.* [R. 2814.]

[By]. **Verf. zur Darstellung Schwefel und Stickstoff enthaltender Anthrachinonderivate**, darin bestehend, daß man o-Aminoanthrachinonmercaptane mit Ketonen mit Hilfe saurer Kondensationsmittel behandelt. —

Man gelangt zu neuen ringförmig konstituierten Derivaten, welche wahrscheinlich als Anthrachinonthiazoline (Derivate des Dihydrothiazols) aufzufassen sind. (D. R. P.-Anm. F. 33 049. Kl. 22b. Einger. 14./9. 1911. Ausgel. 11./7. 1912.)

*Sf.* [R. 2805.]

[M]. **Verf. zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe zur Herstellung von in Alkalien unlöslichen, mit alkalischen Hydrosulfitten verküpbaren Farbstoffen der Anthrachinonreihe** aus den Mercaptanen der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man den Wasserstoff dieser Anthrachinonylmercaptane durch Radikale, welche keine alkalilöslichen Gruppen enthalten, und welche weder Arylradikale, noch Acylderivate sind, insbesondere durch den Acetylen-, Äthylen-, Alkyl-, Benzyl-, Anthrachinonylrest ersetzt. —

So liefern z. B. die einfachsten Mercaptane der Anthrachinonreihe, wie das  $\alpha$ -Anthrachinonylmercaptan und das  $\beta$ -Anthrachinonylmercaptan beim Behandeln mit Dichloräthylen (Acetylen-dichlorid), Äthylenbromid, Benzylchlorid in alkalischer Lösung oder beim Behandeln mit Halogenanthrachinonen alkalilösliche Produkte, welche sich mit alkalischer Hydrosulfittlösung verküpfen lassen und besonders zur Wolle Affinität zeigen. (D. R. P. 249 225. Kl. 22b. Vom 11./11. 1908 ab. Ausgel. 11./7. 1912.) *rf.* [R. 2859.]

[M]. **Verf. zur Darstellung von Küpenfarbstoffen**, darin bestehend, daß man 4-Aminoanthrachinon-1-thioxanthon mit acylierenden Mitteln behandelt. —

Man gelangt zu wertvollen Küpenfarbstoffen. Das 4-Aminoanthrachinonthioxanthon ist nach dem Verfahren des Patentes 243 587 erhältlich. (D. R. P. 248 469. Kl. 22b. Vom 13./4. 1910 ab. Ausgel. 20./6. 1912.) *rf.* [R. 2887.]

[M]. **Verf. zur Herstellung von verküpbaren Farbstoffen**, darin bestehend, daß man Carbazol oder dessen Derivate bzw. Analoge mit Chlorschwefel ohne Verdünnungsmittel auf höhere Temperatur erhitzt. —

Man erhält gelbe bis gelbbraune Farbstoffe, welche in der Küpe auf Baumwolle und auf Wolle ziehen. Sie lassen sich auch im Schwefelnatriumbade auf Baumwolle färben. Die so erhaltenen Produkte unterscheiden sich durch ihren ausgeprägten Farbstoffcharakter deutlich von den Substanzen, welche nach der Patentschrift 233 520 aus Carbazol und Chlorschwefel unter Anwendung von geeigneten Verdünnungsmitteln erhalten werden,

da die letzteren beinahe keine Affinität zu den Gewebefasern haben. (D. R. P. 248 583. Kl. 22d. Vom 18./11. 1910 ab. Ausgel. 22./6. 1912.)

*rf.* [R. 2888.]

[A]. **Verf. zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe**, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefel auf solche Aryl- oder substituierte Arylderivate des p-Aminophenols, welche durch Eintritt des Arylrestes in die Aminogruppe des Aminophenols entstehen, und bei denen die in dem Arylrest befindliche Parastellung zur Iminogruppe nicht durch eine Amino- oder substituierte Aminogruppe besetzt ist, in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie beispielsweise Aluminiumchlorid, Jod oder dgl., oder von Halogenwasserstoffsäuren oder von diese abspaltende Substanzen und unter oder ohne Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels einwirken läßt. —

Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist ein schwefelhaltiger Farbstoff, der aus schwefelnatriumhaltigem Bade auf ungebeizter Baumwolle eine braunrote Nuance erzeugt, die eine sehr gute Waschechtheit selbst gegen kochende Seifenlösung und eine weit über den Durchschnitt sonstiger schwefelhaltiger Farbstoffe hinausgehende Chlorenchtheit besitzt. Da ein derartiger, als chlorecht zu bezeichnender Schwefelfarbstoff auch entsteht, wenn man p-Oxyphenyl- $\alpha$ -naphthylamin mit Schwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhitzt, so liegt offenbar eine allgemeine Reaktion von Arylderivaten des p-Aminophenols vor, bei welchem eine Arylgruppe oder substituierte Arylgruppe in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des p-Aminophenols eingetreten ist und sich in diesem Arylrest in p-Stellung zur  $\text{NH}$ -Gruppe keine Aminogruppe oder substituierte Aminogruppe befindet. (D. R. P. 247 733. Kl. 22d. Vom 28./6. 1911 ab. Ausgel. 6./6. 1912.) *rf.* [R. 2738.]

[Kalle]. **Verf. zur Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe**. Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 243 536, dadurch gekennzeichnet, daß man hier an Stelle des aus isoliertem Acenaphthenchinon mittels Ätzalkalien erhältlichen wasserlöslichen Produktes die Lösung verwendet, welche man aus dem rohen Oxydationsprodukt von Acenaphthen mit Bichromat in Eisessig durch Behandlung mit konz. Alkalilauge und darauffolgende Extraktion mit Wasser erhält. —

Die Ausbeuten, die man bei diesem Verfahren erzielt, sind höher, als wenn man das in der bekannten Weise erhaltene Oxydationsprodukt des Acenaphthens mit Bisulfit behandelt und entweder das resultierende Reaktionsprodukt oder das aus diesem gewonnene Acenaphthenchinon zur Kondensation verwendet. Dabei entstehen auch nach dem neuen Verfahren die reinen Farbstoffe, was mit Rücksicht auf den Gehalt des Reaktionsproduktes an alkalilöslichen Aldehyden und Carbonsäuren durchaus überraschend ist. Abgesehen von den besseren Ausbeuten bedeutet aber das neue Verfahren auch insofern einen Fortschritt, als die lästige Extraktion des Reaktionsproduktes mittels Bisulfit umgangen wird. (D. R. P. 248 083. Kl. 22a. Vom 21./1. 1909 ab. Ausgel. 13./6. 1912. Zus. zu. 243 536 vom 29./10. 1908. Vgl. S. 384.) *rf.* [R. 2835.]