

Referate.

Physikalische Chemie.

Heinrich Biltz. Farbwechsel belichteter Substanzen. (Z. f. physikal. Chem. 30, 527.)

Verf. theilt mit, dass er den von Marckwald (Z. physikal. Chemie 30, 140) beobachteten und mit dem Namen „Phototropie“ bezeichneten Vorgang auch beim Benzaldehydphenylhydrazon, einem der Cuminilosazone, den beiden Anilosazonen und den beiden Piperilosazonen beobachtet hat.

Diese gelb bez. weisslich gelb gefärbten Verbindungen werden beim Belichten roth resp. orange-roth; im Dunkeln kehrt, selbst nach wochenlanger Belichtung, die ursprüngliche Farbe zurück, besonders rasch, wenn die Substanzen auf 90° erhitzt werden. *Kl.*

Edm. van Aubel. Über den Brechungsexponenten der Metalle. (Z. physikal. Chemie 30, 562.)

Verf. berechnet die Brechungsexponenten der Metalle aus den Refraktionsäquivalenten ihrer Salzlösungen, vergleicht dieselben mit den Resultaten der directen Messung und findet sehr starke Abweichungen zwischen beiden Reihen. Nach Kundt (Wiedem. Annal. 34, 469) soll das Product aus Brechungsexponent und elektrischer Leitfähigkeit eine Konstante sein. Drude's Messungen (Wiedem. Ann. 39, 552) zeigen aber, dass dieses Product für die einzelnen Metalle sehr verschieden ist, z. B. für Wismuth = 2, für Zink = 65. *Kl.*

J. H. Kastle und M. E. Clarke. Über die Wirkung einiger Lösungsmittel auf allotrope Umwandlung von Quecksilberjodid. (Amer. Chem. Journ. 22, 473.)

Verf. ergänzen die von Kastle und von Kemper gemachten Beobachtungen, dass rothes Quecksilberjodid in die gelbe Modification überführbar ist, durch Krystallisirenlassen aus Lösungen von Amylalkohol sowie hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Sie haben rothes Quecksilberjodid in 24 verschiedenen Substanzen, deren Siedepunkte zwischen 39° und 249° lagen, gelöst und stets gelbe Lösungen erhalten, aus denen zunächst stets gelbes Quecksilberjodid auskrystallisirte, das aber je nach den Bedingungen mehr oder weniger schnell in die rothe Modification überzugehen vermochte. Auch der Dampf des rothen Jodids ist — wie Gerner (Compt. rend. 128, 15, 16) durch Verdampfen desselben im Vacuum nachgewiesen hat — stets gelb und verdichtet sich zu gelben orthorhombischen Krystallen, die jedoch nach vollständigem Abkühlen oberflächlich roth werden können. Verf. schliessen daher ganz allgemein, dass sowohl Dampf als Lösung des rothen Quecksilberjodids ausschliesslich die gelbe Modification enthalten, welche auch beim Abkühlen zunächst in Krystallen sichtbar wird, je nach der Anregung aber mehr oder weniger zur Umwandlung in rothes Jodid fähig ist. *Kth.*

Stefan Meyer. Volumetrische Bestimmung des specifischen Gewichtes von Yttrium, Zirkonium und Erbium. (Monatshefte f. Chemie 20, 793.)

Es wird zunächst eine allgemein anwendbare Methode zur genauen Bestimmung des specifischen Gewichtes von Körpern beschrieben, von denen nur geringe Mengen zur Verfügung stehen; die Methode hat ausserdem noch folgende Vorzüge: Vermeidung der Umfüllung der Substanz und Controlle der Ergebnisse durch doppelte Messung. Die Ausführung wird in einem Volumenometer mit angesetztem T-Stück vorgenommen, an dessen einem Schenkel das zur Aufnahme der abgewogenen Substanz dienende Gläschen durch Schliiff befestigt ist. Die Vergrösserung eines gemessenen Volumens durch die eingeführte Substanz ergibt das Volumengewicht.

So wurden gefunden: specifisches Gewicht des Yttriums 3,80; des Zirconiums 4,08 (Troost fand 4,15); des Erbiums 4,77. *Kth.*

K. Auwers. Kryoskopische Untersuchungen über die Constitution der Säureamide. (Z. physikal. Chem. 30, 529.)

Verf. untersucht auf kryoskopischem Wege die Frage, ob den (substituirten) Säureamiden die Constitutionsformel $R.NH.CO.R$, oder die jetzt häufig gebrauchte $R.N=C(OH)R$ entspricht. Er kommt zu dem Resultat, dass die Zusammensetzung einiger der untersuchten Verbindungen sicher durch die ältere Formel ausgedrückt wird. Ob diese Formel indess bei allen Amiden anzuwenden ist, steht noch dahin. Zur Entscheidung wurde die Thatsache herangezogen, dass stark negative Gruppen, wie die Nitrogruppe, welche sich in Orthostellung zu einer das kryoskopisch anormale Verhalten einer Verbindung bedingenden Gruppe befinden, die Anomalie aufheben, sofern die letztere Gruppe direct am Benzolkern haftet, die Anomalie aber nicht beeinflussen, wenn die Gruppe die Seitenkette substituiert. Beispielsweise verhält sich Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$, wie fast alle Säureamide, in Benzol und Naphthalin kryoskopisch abnorm, o-Nitroacetanilid $NO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ normal; dagegen sind sowohl Benzylacetamid $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_3$ wie seine o-Nitroverbindung $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO.CH_3$ kryoskopisch abnorme Körper. — Daraufhin wurden die beiden Ortho-Nitroverbindungen des gleichfalls abnormen Benzanilids (und verwandter Körper) untersucht. o-Nitrobenzanilid sollte sich abnorm verhalten, sowohl, wenn es der Formel $NO_2.C_6H_4.CO.NHC_6H_5$ als der Formel $NO_2.C_6H_4.C(OH)=N.C_6H_5$ entspricht, da die die Abnormität bedingende Imid-bez. Hydroxylgruppe an der Seitenkette steht; dagegen sollte Benz-o-nitranilid normales Verhalten zeigen, wenn es der Ketoform $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2$ entspräche, abnormes, wenn es der Hydroxylform $C_6H_5.C(OH)=N.C_6H_4.NO_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzt. Die Versuche entschieden für die Ketoform. — Ferner wird durch eine Reihe kryoskopischer Untersuchungen nachgewiesen, dass die Hydrosulfidgruppe im Gegensatz zur Hydroxyl-

gruppe nur dann Anomalien veranlasst, wenn das Material einen der Hydroxylgruppe benachbarten sauren Rest enthält. Demnach verhalten sich zwar die Thiophenole normal, nicht aber die Thioamide wie z. B. die Thioacetsäure. — Imidoäther verhalten sich normal, Urethan abnorm. *Kl.*

F. G. Donnan. Über die Natur der Seifenemulsionen. (Z. physikal. Chem. 31, 42.)

Mit Hilfe eines im Original abgebildeten Apparats lässt Verfasser käufliche Öle erst in Wasser, dann in verschiedenen concentrirten Laugen in Tropfen aufsteigen und beobachtet die von einem bestimmten Volumen gebildete Anzahl Tropfen.

Er findet, dass mit zunehmender Concentration der Lauge die Tropfenzahl stark steigt. Während z. B. in reinem Wasser 88 Tropfen gebildet werden, giebt eine Lauge mit 0,0005 Molen im Liter 115, eine Lauge mit 0,0011 Molen im Liter 430 Tropfen. Wie die freien Laugen wirken auch hydrolytisch dissociirte Salze wie Soda und Borax. Die erhöhte Neigung zur Tropfenbildung beruht auf einer Verminderung der Grenzflächenspannung, und diese ist der Bildung einer Seife an der Grenzfläche zuzuschreiben. Frisch bereitete Seifenlösungen zeigen denn auch einen ganz ähnlichen Einfluss wie Laugen. Diese Seifenbildung beruht auf einfacher Neutralisation, nicht auf einer Verseifung der Glyceride, was daraus erhellt, dass mit Barytwasser und Äther von sauren Bestandtheilen gereinigtes Olivenöl keine Tropfenvermehrung giebt. Zum Beweis dieser Ansicht wird ferner geltend gemacht, dass Stearinsäurelösungen in Paraffinkohlenwasserstoffen genau so emulgiert werden, wie die sauren (nicht mit Baryt behandelten) Öle. Diese Eigenschaft zeigen indess nur die höheren Fettsäuren, die niederen werden nicht emulgiert, erst Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ zeigt Emulsionsbildung. Verfasser schliesst daraus, dass den Salzen der höheren Fettsäuren eine eigenthümliche Fähigkeit innewohnt, die Oberflächenspannung herabzusetzen. Deshalb soll die gebildete Seife die Tendenz besitzen, sich an der Oberflächenschicht zu concentriren, wo diese Fähigkeit in der Emulsionsthätigkeit ihren Ausdruck findet. *Kl.*

Richard Lorenz. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. (Z. für anorgan. Chem. 22, 241.)

V. Rothmund. Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht. (Z. physik. Chemie 31, 69.)

H. W. Backhuis Roozeboom. Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe. (Z. physik. Chem. 30, 385.)

H. W. Backhuis Roozeboom. Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen. (Z. physik. Chem. 30, 413.)

C. van Eyk. Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat. (Z. physik. Chem. 30, 430.)

F. A. H. Schreinmakers. Gleichgewichte im System Wasser, Phenol und Anilin II. (Z. physik. Chem. 30, 460.)

Meyer Wildermann. Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen. (Z. physik. Chemie 30, 508.)

Edm. van Aubel. Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen. (Z. physikal. Chem. 30, 563.)

Anorganische Chemie.

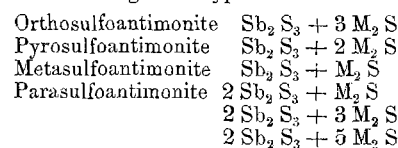
M. Armand Gauthier. Jodverbindungen im Meerwasser und ihre mit der Tiefe wechselnden Erscheinungsformen. (Bull. de la Soc. chim. 3. Serie, 21 bis 22, 758.)

Wie die atmosphärische Luft, so enthält auch das Meerwasser, wenigstens an seiner Oberfläche und in mässiger Tiefe, keine Spur von Jod an Alkali oder Erdalkalimetalle gebunden, vielmehr ist alles im Meerwasser enthaltene Jod (2, 32 mg im Liter) entweder in Form löslicher organischer Verbindungen (77,6 Proc.) vorhanden, welche von unglasirtem Porzellan zurückgehalten werden, oder es ist an organische Wesen (22,4 Proc.) gebunden, welche bei der Filtration des Wassers durch Glaswollbausche aufgehalten werden. Aus Tiefen von 780, 880 und 980 m geschöpftes Wasser des Atlantischen Oceans enthielt allerdings mineralische Jodverbindungen. In allen Wasserschichten aber, in denen Pflanzen und Thiere lebten, hatten diese alles Jod aufgenommen. Zu demselben Resultat gelangte Verf. bei Untersuchung des Seine- und Marnewassers; doch enthielten diese Flusswässer nur 0,005 und 0,0031 mg Jod im Liter, also im Mittel 58 mal weniger Jod als das Meerwasser. Diesen Jodgehalt bringen die Flüsse bereits zum grossen Theil von ihrem Ursprung aus jodhaltigen Gesteinen her mit, in der Nähe des Meeres aber nehmen sie noch einmal Jod auf und zwar aus der Luft, welche über dem Festland $\frac{1}{13}$ ihres Jodgehaltes am Meeresstrande verliert.

Die Analyse aller Mineralwässer, in denen in den angegebenen Formen vorkommende Spuren von Jod bisher grösstentheils übersehen worden sind, gewinnt ein erneutes allgemeines Interesse durch diese Arbeit; denn selbst geringe Spuren dieses Elementes zeigen bekanntlich tiefgreifende physiologische Veränderungen im Organismus, wie die Exstirpation der nur 30 mg Jod enthaltenden Schilddrüse des Menschen, und andererseits die Einführung von Jod in dieselbe beweist. *Kth.*

J. Pouget. Untersuchungen über Sulfo- und Selenoantimonite. (Ann. de Chim. et Phys. 7. Serie, 18, 508.)

Die zahlreichen beschriebenen Verbindungen lassen sich in folgende Typen einordnen:



Als Metall M wurden nacheinander eingeführt: die Alkalimetalle, Ammonium, die Erdalkalimetalle; dann Silber, Zink, Mangan, Blei, Nickel, Kobalt, Kupfer, Quecksilber, Gold.

Der Schwefel dieser Verbindungen liess sich durch Selen ersetzen, ohne dadurch die Eigenschaften der Körper zu ändern; keine einzige Verbindung dieser Art liess aber die Einführung von Tellur an Stelle des Schwefels zu. *Kth.*

W. Muthmann und L. Stützel. Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle. (Berichte 32, 3413.)

Zur Darstellung der Sulfide des Cers, Lanthans, Neodyms und Praseodyms ($R_2 S_3$) gehen Verf. von den in der Glühhitze entwässerten Sulfaten aus und erhitzen diese im Verbrennungsrohr bei beginnender Rothglut im Schwefelwasserstoffstrom. Die Ausbeuten sind quantitativ. Cersulfid ist ein braunschwarzes bis schwarzes, Lanthansulfid ein gelbes, Neodymsulfid ein olivgrünes und Praseodymsulfid ein hellchokoladenfarbenes Pulver. Die Verbindungen sind, besonders wenn bei der Herstellung stark geglüht wurde, luftbeständig; nur Cersulfid entzündet sich zuweilen von selbst. Doch liegt auch bei den anderen die Entzündungstemperatur unter Rothglut. Als Verbrennungsproduct entsteht ein Gemenge von Oxyd und Sulfat. Kochendes Wasser zersetzt die Verbindungen langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung; verdünnte Säuren lösen sie leicht zu den betreffenden Salzen.

Die Mosander'sche Angabe, dass Cersulfid beim Kochen mit Alkali ein grünliches Oxydsulfuret giebt, ist falsch; die Verfasser haben stets ein Cerihydroxyd erhalten. Auch das von Mosander beschriebene krystallinische Cersulfid haben Verf. nicht erhalten können.

Zur Gewinnung der wasserfreien Chloride wurden die Sulfate, wie dies beschrieben, in Sulfide verwandelt, dann in dem auf beginnende Rothglut abgekühlten Verbrennungsrohr der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und bei gleicher Temperatur trocknes Salzsäuregas bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung übergeleitet. Cer und Lanthan geben hierbei weisse krystallinische, Praseodym ein grünes, Neodym ein rosa gefärbtes Product. Die Verbindungen sind sehr hygroskopisch, sehr schwer flüchtig und leicht schmelzbar; in Wasser und Alkohol sind sie klar löslich. Die directe Umwandlung der Sulfate in Chloride ist nicht (vollständig) gelungen.

Cerbromid wurde in analoger Weise aus dem Sulfid und Bromwasserstoffsäure gewonnen. Es bildet ein weisses, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. *Kl.*

R. Schneider. Über das Wismuthoxydul und das Wismuthsulfür. (Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 60, 524.)

Trotz des lauten Protestes von Vanino und Treubert (Berichte 32, 1072) hält Verf. seine Ansicht von der Existenz eines Wismuthoxyduls aufrecht und beschreibt eine neue bequeme Darstellungsart desselben, welche an sich schon geeignet ist, die Einheitlichkeit des Wismuthoxyduls als chemischen Körper zu erkennen. Die Methode besteht in der Reduction frisch gefällten Wismuthhydroxyds durch alkalische Zinnchlorürlösung unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln. Wismuthoxydul fällt dabei als schwarzes, lockeres, vollkommen homogenes Pulver, frei von Zinn; die Analyse bestätigte die Formel BiO . Lässt man es in ausgewaschenem, feuchtem Zustande an der Luft liegen, so geht die ganze Masse in weisses, flockiges Hydroxyd über; demnach kann kein Gemenge von Wismuthoxyd

Ch. 1900.

und metallischem Wismuth vorliegen, welches letzteres als graues Pulver hinterbleiben würde.

Erwärmt man Wismuthoxydul in trockenem Schwefelwasserstoff, solange sich noch kein Wasser bildet, so entsteht Wismuthsulfür ($BiO + H_2S = H_2O + BiS$), welches etwas heller ist als das im trockenen Zustande schwarzgraue Oxydul. Drei Analysen ergaben die Zusammensetzung BiS . An der Luft oxydirt es sich kaum, unter Kohlensäure bleibt es bis zum Schmelzpunkt (Dunkelrothglut) unverändert, zersetzt sich dann aber in Wismuth und Wismuthsulfid. Im Wasserstoffstrom wird es — wie das Oxydul — zu Metall reducirt. *Kth.*

F. Kehrmann. Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren. (Z. anorgan. Chem. 22, 285.)

Vermischt man eine concentrirte Lösung von 8 Mol. Natriumwolframat mit 1 Mol. Arsensäure, säuert stark mit Salzsäure an und erhitzt die mit überschüssigem Salmiak versetzte Lösung zum Sieden, so scheidet sich bald ein weisser krystallinischer Niederschlag von arsen-duodeciwolframsaurem Ammonium ab. Letzteres ist der analog zusammengesetzten Phosphorverbindung sehr ähnlich, unterscheidet sich von ihr aber durch grössere Wasserlöslichkeit. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 + 12H_2O$. Beim Versuch, die zugehörige Säure durch Zersetzen dieses Salzes mit Königswasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung herzustellen, trat Zersetzung ein. Auch andere Salze der Säure wurden nicht erhalten. Wird das Ammoniumsalz mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat erhitzt, so entstehen ganz wie bei der entsprechenden Phosphorverbindung Salze der Formel $7R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, die den analog zusammengesetzten Phosphaten vielfach isomorph sind. Näher untersucht wurde das Barytsalz. Wird die Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure mit Salzsäure versetzt, so bildet sich eine geringe Menge des Duodecimalsalzes neben einer Lösung, welche jedenfalls das Salz $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 21WO_3$ enthält.

Der Verf. hat ferner seine früheren Arbeiten über Arsenluteowolframsäure einer Revision unterworfen und theilt auf Grund seiner Resultate derselben nunmehr die der Phosphorluteowolframsäure entsprechende Formel $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + aq$, den Salzen die Formel $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + aq$. Die Säure wird erhalten beim Kochen der concentrirten Lösung von Natriumwolframat mit viel überschüssiger Arsensäure. Sie krystallisirt in citronengelben, sechsseitigen Täfelchen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte mit Ammoniumcarbonat, so bildet sich ein gut krystallisirendes Ammoniumsalz der Formel $5(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 + 8H_2O$. Ein analog zusammengesetztes Kaliumsalz entsteht aus arsenluteowolframsaurem Kalium und Kaliumbicarbonat. *Kl.*

Technische Chemie.

R. Gnehm und E. Röthel. Zur Theorie des Färbeprocesses. (Inauguraldissertation, Basel.)

Verf. nehmen auf Grund einer Reihe exacter Versuche gegenüber der von Knecht, Vignon und

Reisse verfochtenen chemischen und der von Georgievics, Hwafs und v. Perger vertheidigten rein physikalischen Theorie des Färbeprocesses eine vermittelnde Stellung ein. Im Anschluss an schon früher von Gnehm angestellte Versuche zeigten die Verfasser zunächst, dass entschälte, getrocknete Seidenstränge, die mit gleichprocentigen Bädern von Fuchsin, Rosanilin und ammoniakalischer Fuchsinlösung gefärbt und sodann gewaschen wurden, nach der Extraction mit absolutem Alkohol eine verschieden intensive Färbung zeigten, womit ein verschiedenes Verhalten von Farbsalz und Farbbase im Färbeprocess erwiesen ist. Selbst wochenlanges Extrahiren der 3 gefärbten Stränge vermochte der Faser nicht allen Farbstoff zu entziehen. Verff. leiten aus diesen Thatsachen den Schluss ab, dass die Fuchsinfärbung theils durch chemische Bindung, theils auf mechanischem Wege zu Stande kommt. Die Menge des auf mechanischem Wege aufgenommenen und wieder extrahirbaren Farbstoffes überwiegt nach angestellten Versuchen stets die Quantität des chemisch gebundenen Farbstoffes, und hängen die bezüglichen Mengenverhältnisse von der Dauer des Ausfärbens ab.

Die homogene Beschaffenheit der mit verschiedenen basischen Triphenylmethanfarbstoffen gefärbten Wolle und Seide bei Betrachtung unter dem Mikroskop fassen die Verff. als Beweis für die Thatsache auf, dass bei diesen Färbeprocessen chemische Vorgänge eine Rolle spielen. Dagegen pflichten die Verff. der Ansicht Knecht's bei, dass die Färbung der Baumwolle durch substantive Azofarbstoffe auf mechanischen Processen beruhe; dafür spricht die Thatsache, dass mit Congo und Benzazurin die grösste Intensität der Färbung im sauren Bade erreicht wird, dass ferner die Benzidinfarbstoffe in Form ihrer Natrium- und Baryumsalze mit vollem Metallgehalt auf die Faser übergehen. Als werthvolles Hilfsmittel bei letzteren Versuchen wurden die Röntgenstrahlen benutzt.

Weitere Versuche bezwecken eine Stütze für die chemische Theorie des Färbeprocesses, welche die Spaltung basischer Farbstoffe beim Anfärben von Wolle und Seide in Base und freie Säure und die Verdrängung der letzteren durch die als Säure reagirende Fasersubstanz für sich ins Feld führt. Bei Anwendung von Farbsalzen basischer Farbstoffe mit hochmolecularen Säuren, wie Palmitinsäure und Stearinsäure, gingen letztere Componenten auf die Faser nicht über. Andererseits wurde gezeigt, dass bei Anwendung der Salze der sauren Farbstoffe mit organischen Basen die letztern im Färbeprocess abgespalten und im Bade zurückgehalten werden. Mit diesen Versuchen wurde zugleich bewiesen, dass einerseits Farbbasen mit relativ schwachen Säuren oder deren Amidoderivaten, anderseits Farbsäuren mit schwachen Basen oder Amidosäuren sich zu vereinigen vermögen und durch ein ziemlich umfangreiches Untersuchungsmaterial eine der wichtigsten Stützen der chemischen Theorie des Färbeprocesses experimentell festgelegt.

Schliesslich gelangen die Verfasser zum Ergebniss, dass das Färben der verschiedenen Gespinnstfasern kein einheitlicher Vorgang sei, sondern dass chemische Affinitätskräfte und physika-

lische Attraction in jedem Einzelfalle mit verschiedenen grossen Antheilen in Erscheinung treten. *Kr.*

Das Bleichen der Jute. (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. Bd. 14, 804.)

Auf die Jute sind die gewöhnlichen Bleichverfahren, bei denen das Chlor den wirksamen Bestandtheil bildet, nicht anwendbar; die Faser nimmt, da sich Chlorcellulose bildet, beim Färben unter Entwicklung von Salzsäure eine dunkelbraune Farbe an. Nach dem von Cross und Bevan gefundenen Verfahren wird die Jute 1—2 Stunden bei 80° C. einem Bade von Borax, Soda oder Wasserglas ausgesetzt und dann in ein kaltes Natriumhypochloritbad umgelegt. Die Jutefaser wird sodann gut ausgerungen und mit verdünnter Salzsäure von $\frac{1}{2}$ ° Bé., der ein wenig Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt, um die Eisensalze zu lösen und alle basischen Producte zu entfernen, die eine Färbung hervorbringen könnten.

Zur Erzielung einer sehr gleichmässigen Bleiche muss man das Gewebe, wenn es für den Druck bestimmt ist, mit Natriumbisulfitlösung behandeln.

Das patentirte Martin'sche Verfahren besteht darin, dass man die Faser 4 Stunden im Autoclaven mit einer Mischung von Soda, Terpeninöl und Schwefelkohlenstoff erhitzt. Wendet man diese Mischung vor dem Bleichen an, so kann man die Mengen der Bleichsalze auf die Hälfte herabsetzen, ohne dass die Wirkung geringer wird. Weniger geeignet scheint die Anwendung gasförmiger schwefliger Säure zu sein, da die kaum gebleichte Faser sich rasch gelblich färbt. Wichtig und schnell wirkend ist Kaliumpermanganat als Bleichmittel. Man passirt die Faser durch eine concentrirte Sodalösung, wringt gut aus und geht in ein Bad von 2-proc. Schwefelsäure, wringt wieder aus und taucht $\frac{1}{2}$ Stunde in ein 5 proc. Bad von Kaliumpermanganat; man lässt sodann, ohne auszuwringen, ein Bad von mit Salzsäure angesäuertem Natriumbisulfit folgen.

Nach Löwenthal werden die Garne auf Holzstöcke gesteckt in ein Bad von Chlorkalk gebracht, 3—4 mal umgezogen, aufgeschlagen, nochmals 3—4 mal umgezogen; das Garn soll dabei nicht mit Luft in Berührung kommen; man lässt bei 38° im Bad verweilen; dann bringt man in mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser und spült schliesslich mit Wasser. *Kr.*

M. Kitchelt. Die Anwendung von Ätznatron in der Baumwollfärberei. (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. 14, 802.)

Nach den Erfahrungen des Verf. bewirkt Ätznatron nicht allein eine bessere Erschöpfung des Farbbades, sondern mercerisirte Baumwolle färbt sich unter Zugrundelegung derselben Farbstoffmengen und Berücksichtigung der in der Flotte zurückbleibenden Rückstände tiefer an als nicht mercerisirte, so dass die effective Farbstoffersparniss unter Umständen 20 Proc. und mehr betragen kann. Diese Thatsache wurde ausgenutzt in einem Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. betreffend die Anwendung von Schwefelfarben wie Cachou de Laval, Katigenschwarzbraun, noir Vidal etc., mit denen auf diese Weise ein billiges, echtes Schwarz erzeugt wird; allerdings

ist zu diesem Zwecke, damit nicht eine stark bräunliche Übersicht bleibt, ein Übersetzen mit basischen Farbstoffen erforderlich. Das Verfahren hat sich bis jetzt in der Praxis nicht eingebürgert und auf andere Farbstoffe nur in sehr bescheidenem Umfang übertragen lassen.

Die Eigenthümlichkeit der intensiven Farbstoffaufnahme zeigt nicht nur mercerisirte Baumwolle, sondern die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle für Farbstoffe wird schon durch viel geringere Ätznatronmengen bedeutend gesteigert. Es können dadurch mit Farbstoffen, welche für Wolle bestimmt sind, auch bei Baumwolle brauchbare Resultate erzielt werden. Gewöhnliche Monoazofarbstoffe vom Typus des Ponceau eignen sich dazu wenig, besser einzelne primäre und secundäre Disazofarbstoffe wie Tuchroth, Sulfoncyanin, Diamant-schwarz u. a.

Nach einem diesbezüglichen Patent der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin wird mit einer ätzalkalischen Farbstofflösung im Jigger oder auf dem Foulard gefärbt, hierauf lässt man den Stoff längere Zeit liegen, wobei der Farbstoff fixirt wird; nachher wird gewaschen und getrocknet.

Ein im Effect bedeutenderes, von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zum Patent angemeldetes Verfahren besteht darin, dass die Waare zunächst durch eine zum Mercerisiren nicht ausreichende Menge Natronlauge (12° Bé) passirt, abgespritzt und dann in das in gewöhnlicher Weise mit Farbstoff und Salz bestellte Färbbad gebracht wird. Überraschender Weise genügt ein kurzes Verweilen im Färbbad (2—4 Minuten), um tiefe satte Färbungen, z. B. Schwarz mit Directtiefschwarz, zu erzielen. Das vom Verf. im einzelnen noch näher beschriebene Verfahren dürfte besonders für Massenartikel wie Schwarz Interesse bieten, da es in ungewöhnlich kurzer Zeit die Herstellung grosser Posten gestattet. Kr.

G. Alexander. Das Färben halbseidener Stückwaare. (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. 14, 803.

Für Weiss muss der natürliche Gelbstich durch die Complementärfarbe ergänzt werden. Da die Baumwolle in Folge des Bleichprocesses mit einer Schicht von Oxycellulose oberflächlich überzogen ist, so wird ein basischer Farbstoff von beiden Fasern ziemlich gleich gut aufgenommen; am geeignetsten sind die verschiedenen Marken von Methylviolett. Die Halbseide wird mit Wasserglas gebeizt und kommt sodann in ein Seifenbad, dem der Farbstoff zugesetzt wird.

Für zarte Farben wie Crème, Elfenbein, Salm, Heliotrop kommen theils noch Curcuma, theils substantive Farben in Verwendung. Man kocht mit Soda auf und färbt kalt; nach dem Färben wird gewaschen und mit Essigsäure oder Salzsäure avivirt.

Rosa färbt man mit substantiven Farbstoffen oder unter Anwendung von Tanninbeize mit Safranin.

Für Heliotrop benutzt man Heliotrop B B oder Methylviolett mit Safranin.

Himmelblaue Färbungen werden erzielt durch Färben der mit Tannin und Brechweinstein

gebeizten Seide mit Methylblau oder Wasserblau unter Zusatz von 2proc Schwefelsäure.

Für Grau beizt man mit Tannin und färbt mit salpetersaurem Eisen.

Als gelbe Farben dienen im sauren Bade: Phosphin, Acridinorange, nüancirt mit Bismarckbraun, Fuchsin, Malachitgrün etc.

Für mittlere Farben verwendet man nach dem älteren Verfahren saure Farbstoffe, da dieselben leichter egalisiren als solche im alkalischen Bad. Man färbt zuerst die Seide in hellerer Nüance als die Baumwolle, beizt mit Tannin und Brechweinstein und färbt die Baumwolle kalt. Die Tanninantimonbeize wird erspart durch das neuere Verfahren, nach welchem man die Baumwolle mit substantiven Farben grundirt und sie dann mit basischen Farben im sauren Bade nüancirt. Dieses Verfahren ist dem älteren durch Raschheit, Leichtigkeit und Billigkeit überlegen, aber für dunklere Töne nicht so gut geeignet; auch die Anwendung rother substantiver Farbstoffe ist nicht anzurathen, da dieselben durch die im Process angewendete Essigsäure leicht in Braun übergehen.

Seltener findet der sogenannte combinirte Process Anwendung, der darin besteht, Baumwolle und Seide getrennt zu färben. Dabei wählt man einen Farbstoff, welcher nur die Baumwolle, die Seide wenig oder gar nicht anfärbt.

Dunkle Farben werden nach dem indirecten Process ähnlich wie mittlere Farben gefärbt; Beizen mit Tannin und salpetersaurem Eisen färben im kalten, mit Essigsäure angesäuerten Bade.

Nach dem directen Process wird die Baumwolle mit substantiven Farben grundirt wie bei den Mittelfarben, gespült und gewaschen, sodann mit basischem Eisensulfat gebeizt; die so behandelten Gewebe können nach dem Beizen leicht mit Blauholz nachgedunkelt werden. Der Process wird dann durch Nachfärben mit einem geeigneten basischen Farbstoff im essigsauren Bad beendigt.

Die Herstellung von Stückwaare, wo Baumwolle und Seide ganz verschiedene Farben zeigen, lässt sich am besten erzielen, indem man jede Faser im Garn färbt und dann mit einander verwebt. Solche Effecte im Stück hervorzurufen, ist sehr schwierig und sind Einbadverfahren nur selten anwendbar. Kr.

Br. Marquardt. Einiges über Garndruck. (Färberzeit. 10, 397.

Entgegen den Mittheilungen von Eduard Lauber über das gleiche Thema¹⁾ hebt Verf. zunächst einige Nachtheile des von Lauber für Rothdruck empfohlenen Paranitrilanililverfahrens hervor. Beim Kämmen, welches erforderlich ist, damit der Druck überall durchdringt, geht immer etwas von der Naphtolpräparation herunter, was leicht zur Streifen- und Fleckenbildung Anlass gibt. Wird das präparirte Garn nass, so entstehen Flecken, wird dagegen ölpräparirtes Garn nass, so wird es einfach getrocknet und man merkt beim Bedrucken nichts. Während Alizarindruckfarbe für Garn bei hinreichendem Essigsäurezusatz mehrere Tage aufbewahrt werden kann, ist dies bei Paranitrilanilindruckfarbe nicht der Fall. Am haltbarsten ist noch Nitrazol-

¹⁾ Z. f. d. ges. Textilind. No. 31, 32, 33.

farbe, deren Anwendung bei grösserem Umfange der Fabrikation aber nach der Meinung des Verf. Schwierigkeiten bietet. Der Übelstand des Anfärbens auf den weissen Grund bei Anwendung von Dampfalzarinroth (namentlich bei breiten Drucken) wird vom Verf. zugegeben.

Für Blau wird in Österreich fast nur Alizarinblau verwendet; die Manipulation mit demselben ist sehr einfach. Gegen die von Lauber empfohlene Mischung von Blauholzextract, Kreuzbeerenextract und Alizarin für Braundruck nimmt Verf. das

billigere Catechu in Schutz, welches sich ohne Schaden für den Grund, wie dies bei Nachchromiren der Fall ist, auch mit Kupfervitriol befestigen lässt. Im Schwarzdruck gibt Verf. vor dem Noir réduit, welches für manche Zwecke ganz brauchbar, aber theuer und nicht säureecht ist, dem Anilinoxydationsschwarz den Vorzug. Schliesslich resumirt Verf., dass die von Lauber empfohlenen Verfahren nicht gerade den Vorzug der Billigkeit haben und vor Allem in mancher Hinsicht vereinfacht werden können. Kr.

Patentbericht.

Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid unter Benutzung von eisenoxydhaltiger Contactsubstanz. (No. 108 446. Zusatz zum Patente 107 995 vom 31. Juli 1898. Verein chemischer Fabriken in Mannheim.)

Die Erfahrungen des Grossbetriebes mit dem Verfahren des Patentes 107 995¹⁾ haben ergeben, dass die Umsetzung der bei Verbrennungs- und Röstprocessen aus Schwefel, Kiesen, Blenden oder sonstigen schwefelhaltigen Materialien oder aus anderen Quellen erhaltenen schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid sehr erheblich gesteigert wird, wenn die schwefligsauren Gase, die beispielsweise mit 6 bis 8 Volumproc. schwefliger Säure aus einem normal arbeitenden Schwefelkiesofen entweichen, im Umsetzungsraum bez. vor dem Eintritt in denselben erheblich mit getrockneter Luft verdünnt werden. Um bei dem angeführten Beispiel zu bleiben, verdünnt man die mit 6 bis 8 Volumproc. anfallenden Röstgase eines Kiesofens durch Zuführung getrockneter Luft über die abröstende Schicht und unter den Umsetzungsraum bez. in denselben derartig, dass ein zur Reaction bestimmtes Gasmisch von etwa 2 bis 3 Volumprocent schwefliger Säure entsteht. Da infolge der erheblich gesteigerten Luftzuführung eine störende Temperaturminderung im Umsetzungsraum herbeigeführt werden kann, so ist dafür Sorge zu tragen, dass die zugeführte getrocknete Luft vorgewärmt wird.

Patent-Anspruch: Eine Ausführungsform des durch Patent 107 995 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man das die schweflige Säure enthaltende Reaktionsgemisch mit getrockneter, zweckmässig vorgewärmter Luft erheblich verdünnt.

Reinigen von Acetylen. (No. 108 244 von 3. Juli 1898 ab. Dr. Alfred Stern in Charlottenburg.)

Zur Entfernung des Phosphorwasserstoffes aus dem Acetylen wurde Chlorkalk empfohlen (Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 65), welcher zwar jenen vollständig absorbiert, indessen dem Gase einen Gehalt an Chlor ertheilt, der im Brenner zu Salzsäure verbrennt, diesen angreift und die Luft verschlechtert. Der Gegenstand der Erfindung bildet die Vervollständigung der durch Chlorkalk

eingeleiteten Reinigung des Acetylen mit Hilfe von Paraffinöl bez. anderen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Eisessig, Alkohol, Benzol, welche die aus der Behandlung mit Chlorkalk herrührenden Verunreinigungen an organischen Chlorverbindungen absorbieren. Indessen gestattet die Anwendung dieser Lösungsmittel auch die Entfernung von organischen schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen, so dass man jene Mittel auch an sich, ohne den Chlorkalk, verwenden kann. Da die organischen Lösungsmittel nach einiger Zeit ihre Aufnahmefähigkeit für die Verunreinigungen einbüßen, empfiehlt es sich, denselben oxydirende Stoffe zuzusetzen, welche die Verunreinigungen durch Oxydation zerstören und so die Lösungsmittel für weitere Verunreinigungen aufnahmefähig machen. Man kann beispielsweise so verfahren, dass man als Lösungsmittel Paraffinöl nimmt und demselben fein pulverisirten Braunstein zusetzt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zum Reinigen von Acetylen, unter Umständen nach vorheriger Behandlung mit Chlorkalk, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gas ausserhalb des Entwicklers mit organischen Lösungsmitteln der das Acetylen begleitenden Verunreinigungen behandelt. 2. Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von Paraffinöl, Eisessig, Alkohol oder Benzol.

Reinigen von Erdöl. (No. 108 364. Vom 28. December 1897 ab. William Appleby Smith in Cleveland (V. St. A.).)

Das Verfahren ist insbesondere für die Raffination derjenigen Erdölarten bestimmt, welche, wie das im Lima-District von Ohio, in Canada und an anderen Orten gefundene Erdöl, schwefelhaltige Verbindungen enthalten. Zu dem Öl oder Destillat wird Terpentinöl in dem Verhältniss von 1 l Terpentinöl auf je 500 l Öl hinzugesetzt. Sofern neutrale oder schwerere Destillate zu behandeln sind, kann als vorteilhafter Ersatz für Terpentinöl Colophonium angewendet werden, und zwar im Verhältniss von $\frac{23}{4}$ kg für je 10 000 l des Destillates. Das Gemisch wird alsdann bis zum beginnenden Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in Rührbottiche gepumpt und auf dieselbe Weise weiter behandelt, wie das mit gewöhnlichem Pennsylvaniaöl geschieht. Prof. Smith in Cleveland ist der Ansicht, dass die Terpene, welche den fraglichen Ölen den üblen

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1242.