Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 18. Juli 1906. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" Nr. 57.) Nr. 21. Jahrgang XXX.

Chef-Redakteur: Dr. v. Vietinghoff-Scheel in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

Über das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid.

F. Giesel.

Der Gasinhalt der aufbewahrten im vergangenen Jahr[1]) beschriebenen Röhren an Helium hat derart zugenommen, daß das Spektrum mittels der photographischen Platte festgehalten werden konnte. Die Photogramme geben die wichtigsten Heliumlinien mit großer Schärfe wieder. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2244.) *G.*

Versuche zur direkten Synthese von Salpetersäure und Stickstoffverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur aus den Elementen.

Berthelot.

Die Hauptreaktion $N_2 + O_5 + H_2O + aq. = 2\,NO_3H$ verd. ist exotherm und entwickelt 28,6 Kal. Die Reaktion zwischen den gasförmigen Bestandteilen liefert nur 9,4 Kal. unter der Annahme, daß das gebildete gasförmige Produkt als solches bestehen bleiben kann. Da die Reaktion exotherm bleibt, so folgt, daß der elektrische Strom bei der direkten Synthese der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur die Rolle eines Katalysators spielt. Ganz anders ist es mit der direkten Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff im elektrischen Lichtbogen. Der Vorgang $N_2 + O_2 = 2\,NO$ absorbiert — 43,2 Kal., derjenige $N_2 + 2\,O_2 = 2\,NO_2$ würde bei 200° — 18,5 Kal. verbrauchen. Die Reaktion ist also bei gewöhnlicher Temperatur stets endotherm. (Compt. rend. 1906, Bd. 142, S. 1367.) *G.*

Über die Darstellung von Subsalzen des Calciums.

Guntz und Basset.

Bekanntlich haben *Borchers* und *Stockem* gelegentlich der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids ein Subchlorid des Calciums von der Formel CaCl gewonnen. *Guntz* hat das Doppelsalz BaCl.NaCl, *Roederer* dasjenige SrCl.NaCl dargestellt. Neue Untersuchungen ergaben, daß die Eigenschaften des Calciumsubchlorids bedingt waren durch die Gegenwart von Calciumhydrür und Kalk in molekularen Mengen; das erhaltene Produkt war dem von *Moissan* und *Borchers* beschriebenen sehr ähnlich. (Bull. Soc. Chim. 1906, 3. Sér. Bd. 35, S. 404.) *G.*

Über Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren und Versuche zur Darstellung kolloidaler Metalloxyde.

H. Ley und F. Werner.

Es gelang den Verf. ein Kobalt- und Nickelsalz des Succinimids zu erhalten. Das Nickelsalz des Succinimids ist zum Unterschied vom Kobaltsalz wesentlich beständiger, auch sind bei erstgenanntem Salz deutliche Anzeichen vorhanden, daß bei der Hydrolyse das Nickelhydroxyd in Form des allerdings wenig beständigen Hydrosols erscheint. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2177.) *G.*

Neues Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd.

L. Friderich, Ed. Mallet und Ph. A. Guye.

Bleisulfat, neutral oder basisch, kann praktisch in Bleisuperoxyd übergeführt werden durch Einwirkung von in Wasser suspendiertem Chlor in Gegenwart von Magnesia. Um 5 kg $PbSO_4$ zu verarbeiten, benötigt man 13 l Wasser, 1,2 kg MgO und 1,2 kg Cl. Das rohe Peroxyd enthält 90 Proz. PbO_2, durch entsprechende Reinigung kann es auf 97 Proz. gebracht werden. (Monit. scient. 1906, S. 514.) *G.*

Zur Geschichte des kolloidalen Goldes. *L. Vanino.* (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 73, S. 575.)

4. Organische Chemie.

Laboratoriumsbeobachtungen.

N. A. Orlow.

1. *Über die Wirkung der Oxalsäure auf Proteinkörper.* Der Zerfall von Eiweißkörpern durch Pepsin in sauren Lösungen vollzieht sich am besten nicht in Gegenwart von Salzsäure, sondern von Fluorwasserstoffsäure oder Oxalsäure. *Wroblewski* fand, daß die Pepsinoxalsäure die beste Kombination für Pepsin ist, da sie an Verdauungsstärke alle übrigen Kombinationen des Pepsins mit Säuren übertrifft. Der Vorzug der Fluorwasserstoffsäure vor der Salzsäure läßt sich dadurch erklären, daß erstere überhaupt eine viel energischere chemische Wirkung hat, während die Rolle der viel schwächeren Oxalsäure recht dunkel ist. Man kann nun zwei Voraussetzungen machen; entweder bewirkt die Oxalsäure bei der Hydrolyse des Eiweißes irgend eine Strukturveränderung, die beschleunigend wirkt, oder sie bildet mit dem Pepsin eine besonders wirksame Kombination eines Pepsinsäurefermentes, über dessen Struktur noch nichts bekannt ist. Zur Klärung dieser Frage mußten Versuche über die Wirkung der Oxalsäure auf Proteinkörper ohne Pepsin gemacht werden, wie z. B. eine Erwärmung der Säurelösung mit Eiweiß, Gelatine, Keratin usw. Schwefel- und Salzsäure rufen unter diesen Umständen eine Peptonisierung und vollständigen Zerfall der Proteinkörper bis zu Amidosäuren hervor, und die Schnelligkeit des Prozesses hängt von der Erwärmungsdauer und der Konzentration der Säure ab. Wie Verf. früher gezeigt, tritt eine volle Zersetzung mit 50-proz. Schwefelsäure in einer halben Stunde ein. Bei den Versuchen wurde Gelatine mit verschiedenen Säuren in äquivalenten Verhältnissen, anhaltend bis zum Verschwinden der Biuretreaktion, erwärmt. Der Zerfall ist beendet, wenn statt der roten oder rotvioletten Färbung eine deutliche und intensive hellblaue oder grünliche Färbung erscheint, welche durch Lösung von Kupferoxyd, Amidosäuren und Ammoniak hervorgerufen wird. Aus den Versuchen ging hervor, daß Mineralsäuren, Schwefel- und Salzsäure, eine viel energischere abbauende Wirkung auf Proteinkörper haben als die Oxalsäure, obgleich diese ebenso einwirkt und Essigsäure in dieser Beziehung übertrifft. Die Wirkung der Oxalsäure bei der Pepsinverdauung muß auf einer Verbindung derselben mit dem Ferment oder auf einer besonderen Wirkung auf das Ferment beruhen, aber nicht auf einer direkten peptonisierenden Wirkung der Oxalsäure auf das Eiweiß.

2. *Über die Phenylate des Urans.* Zur Darstellung der Phenylate des Urans benutzt man am besten die wässerigen Lösungen von Phenol und uransaurem Ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$. Letzteres Salz wird erhalten durch Fällung von Uransalzen mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium, Lösung des Niederschlages in heißer Ammoniumcarbonatlösung und Umkristallisieren aus Wasser. Die wässerige Lösung der Verbindung gibt mit Pyrocatechin eine braune Gallerte, mit Pyrogallol einen braunen Niederschlag unter Entwickelung von Gasen, wahrscheinlich infolge der Oxydation des Pyrogallols. Auch können Phenylate der Carbolsäure durch Umsetzung von Phenolnatrium mit salpeter- oder essigsaurem Uran als orange Niederschläge erhalten werden, welche sich in Säuren ziemlich leicht lösen. Infolge der giftigen Eigenschaften des Urans dürften seine Phenylate in gewissen Fällen desinfizierende Eigenschaften besitzen. Uransalze sind von *Kowalewki* als Reagens auf Eiweiß empfohlen worden, aber auch die Phenylate geben eine Färbung und selbst einen Niederschlag mit von Albumose befreitem Pepton und Glutinpepton.

3. *Über eine flüchtige basische essigsaure Berylliumverbindung.* Die von *Parson* zuerst dargestellte Verbindung hatte die Formel $Be_4(C_2H_3O_2)_6O$. Ein vom Verf. dargestelltes Präparat von gleicher Zusammensetzung ließ sich im Reagensglase ohne Zersetzung verflüchtigen. Die ganze Masse verdampft ohne Rückstand und das Sublimat setzt sich nicht weit vom Boden ab. Bei weiterem Erhitzen kann das Sublimat von Ort zu Ort weiter getrieben werden, wobei an den Wänden des Glases nicht der geringste Anflug von Berylliumoxyd zurückbleibt. In der Retorte geht die Destillation anders vor sich. Werden 4—5 g des Salzes bei bis zum Niveau des geschmolzenen Salzes eingesenktem Thermometer erhitzt, so beginnt das Kochen bei 290°, und es steigt die Temperatur allmählich auf 320°, gegen Ende der Sublimation, wenn nur noch wenig Substanz übrig ist, steigt die Temperatur auf über 360°, was auf eine Zersetzung des Salzes hinweist. Bei einem Versuch konnten 0,21 g Berylliumhydrat in schwacher Schwefelsäure gelöst werden, während 4,5 g unverändert geblieben waren und sich nur in Eisessig lösten. Demnach tritt bei energischer und rascher Erhitzung des Acetats eine wenn auch geringe Zersetzung ein. Diese und andere Eigentümlichkeiten des Berylliums machen seine nahe Verwandschaft mit dem Wasserstoff wahrscheinlich. Verf. erinnert ferner daran, daß *Pollok* und *Bogorodski*, unabhängig voneinander, im Beryllium ein neues dasselbe begleitende Element zu finden glaubten.

4. *Zur Charakteristik der Graphitsäure.* Da in der Graphitsäure alle dieselben Verunreinigungen wie im Graphit vorkommen können, benutzt Verf. ihre geringe Löslichkeit im Wasser zum Reinigen und machte nachstehende Beobachtungen. »Acidum graphiticum Merck« ist ein gelber Körper, ähnlich dem eisenhaltigen Sande mit vielen glänzenden Partikeln, wahrscheinlich pseudomorphen Graphitsäurekristallen. Beim Abschlämmen mit Wasser lassen sich verschieden aussehende Partikel abtrennen. Die Graphitsäure verpufft beim Erhitzen sehr heftig mit violetter Flamme, hinterläßt eine sehr leicht verbrennende Kohle und kalihaltige Asche. Offenbar rührt der Kaligehalt vom schlechten Auswaschen des Präparates her oder vom festen Anhaften des Salzes an die kolloidalen Anteile der Graphitsäure (dargestellt wird sie durch Oxydation von Graphit mit Schwefelsäure und chlorsaurem Kali). Im käuflichen Präparat wurden 17,63 Proz. Asche, nach Waschen mit warmem Wasser 9,76 Proz. und nach sehr anhaltendem Waschen noch 3,01 Proz. Silicate gefunden. Mit Alkali begossen färbt sich die Graphitsäure dunkler. Mit Ammoniak begossen und nach darauffolgendem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser durch Dekantation tritt die Erscheinung ein, daß sich das Wasser anfangs leicht abziehen läßt; ist aber alles Ammoniak ausgewaschen, so tritt der Moment ein, wo die ganze Flüssigkeit zu einer voluminösen Gallerte erstarrt. Die glänzenden Teilchen sind nicht zu unterscheiden und das Pulver ist aufgequollen. Das abfiltrierte Waschwasser ist klar, beim Eindampfen jedoch bleibt eine amorphe gummiartige Masse zurück, die mit Ätznatron erwärmt Ammoniak entwickelt. Beim Begießen mit Lithiumcarbonatlösung wird die Graphitsäure sofort dunkler und erstarrt zu einer Masse. Essigsäure zersetzt das Lithiumsalz scheinbar nicht, Salzsäure dagegen macht wiederum die glänzende Graphitsäure frei. (Farmaz. Journ. 1906, Bd. 44, S. 321.)

Das flüchtige basisch essigsaure Salz mit seinen allerdings höchst merkwürdigen physikalischen Eigenschaften beschreibt bereits Lacombe[2]). *Auch die analogen Verbindungen des Berylliumoxyds mit Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure u. a. m. finden sich dort erwähnt. Auf Seite 22 des Abeggschen Handbuches der anorganischen Chemie (II₂) ist der Inhalt der Arbeiten Lacombes zusammenfassend wiedergegeben. Endlich erwähnt H. Erdmann in der soeben erschienenen IV. Auflage seines bekannten Lehrbuches (S. 584) das höchst auffällige Sublimationsvermögen dieses Salzes ohne nennenswerte Zersetzung, was bei Salzen von Sauerstoffsäuren im allgemeinen nicht vorzukommen pflegt.* *a*

Über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse[3]).

M. Dennstedt.

Der Ersatz des Platins durch Kupferoxyd nach *Marek* bedeutet ebenso einen Rückschritt wie der Ersatz des *Kopfer*schen Platinasbests durch Kupferoxydasbest nach *Lippmann* und *Fleissner*. Während man bei Katalysatoren, wie Platin oder Palladium, die mehr durch Beschleunigung der Reaktion und durch Erniedrigung der Entzündungstemperatur, als durch Aufnahme und Übertragung von Sauerstoff wirken, diese Wirksamkeit

[1]) D. chem. Ges. Ber. 1905, S. 2229.

[2]) Compt. rend. 1901, Bd. 131, S. 874; 1902, Bd. 134, S. 712.

[3]) Chem.-Ztg. Repert. 1905, S. 52.

durch Vergrößerung der Oberfläche, d. h. durch feinere Verteilung steigern kann, kann man bei den Stoffen, die man besser nur als Sauerstoffüberträger bezeichnet, wie z. B. Kupferoxyd, die Wirksamkeit blos durch Vermehrung der Masse erhöhen. Im übrigen ist das Platin als Katalysator dem Kupferoxyd überlegen. (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 73, S. 570.) *G.*

Zur Darstellung der Adipinsäure.
E. Rosenlew.

20 g Zyklohexanon, 250 ccm Wasser und etwa 40 g Soda werden in einen Kolben von 3 l Inhalt gebracht und eine Lösung von 64,4 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser unter Rühren mit der Turbine langsam zugetropft. Während der Reaktion wird der Kolben in ein Gefäß mit kaltem Wasser gestellt. Nach erfolgter Entfärbung wird von abgeschiedenem Braunstein abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingedampft und die Adipinsäure vermittels der nötigen Menge konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden einmal aus heißem Wasser umkristallisiert. Die in guter Ausbeute erhaltene Adipinsäure ist vollkommen rein. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2202.) *G.*

Zerfall von Hydroxylamin in Gegenwart von Ferrocyanwasserstoff; Bildung von kristallisiertem Eisencyanviolett und Nitroprussidsalz.
K. A. Hofmann und H. Arnoldi.

Kocht man gleiche Gewichtsmengen von Ferrocyankalium und Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung, so entstehen Salmiak und Nitroprussidsalz, während Stickstoff und Blausäure entweichen und ein tiefblaues, purpurglänzendes Kristallpulver ausfällt. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man ein Gemisch der filtrierten Lösungen von 30 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm Wasser und von 30 g Ferrocyankalium in 300 ccm Wasser so lange auf dem Wasserbad, bis im Filtrate weder durch Eisenvitriol noch durch Eisenalaun Ferri- und Ferrocyankalium nachgewiesen werden können. Unter dem Mikroskop erscheint das tiefblaue Pulver in lebhaft violettrot glänzenden Würfeln, die auch an den Kanten kein Licht durchscheinen lassen. Die neue Substanz läßt sich als ein Ferriammoniumsalz des Ferrocyanwassserstoffs auffassen. In Verhalten und Farbnüance stimmt die Ammoniumverbindung vollkommen überein mit dem *Williamson*schen Violett, also dem Oxydationsprodukte des Rückstandes von der Blausäurebereitung. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2204.) *G.*

Über eine neue Reaktion der Aldehyde: Einwirkung von Oxyharnstoff auf Benzaldehyd und Eigenschaften des Benzalcarbamidoxims.
A. Conduché.

Benzaldehyd reagiert mit Oxyharnstoff in statu nascendi gemäß der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + CO_2N_2H_4 = H_2O + C_6H_5\underset{\underset{O}{\smile}}{CH{-}N{-}}CONH_2.$$

Die Darstellung erfolgt in wässeriger Lösung durch Hinzufügen von 1 Mol. Benzaldehyd zu einer Lösung mit mehr als 1 Mol. Oxyharnstoff in statu nascendi. (Bull. Soc. Chim. 1906, 3. Sér., Bd. 35, S. 418.) *G.*

Über Phenylbuttersäuren und ihre α-Aminoderivate.
E. Fischer und W. Schmitz.

Die Verf. fassen die Ergebnisse ihrer Versuche folgendermaßen zusammen: 1. Das in der üblichen Weise durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Äthylbenzol bei Tageslicht dargestellte ω-Chloräthylbenzol enthält in überwiegender Menge das α-Chloräthylbenzol $C_6H_5CHClCH_3$. 2. Die Malonestersynthese verläuft auch bei den Halogenderivaten des Äthylbenzols in normaler Weise. 3. Die aus Chloräthyl dargestellten und früher beschriebenen Derivate der Malonsäure und Phenylbuttersäure sind nach der dem Original beigefügten Tabelle zu formulieren und zu benennen. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2208.) *G.*

Über die Gabrielsche Umlagerung von Phthalidderivaten in Indandione.
A. Eibner.

Erhitzt man Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure zuerst mit absolutem Alkohol und etwas konz. Salzsäure oder Schwefelsäure und setzt dann überschüssiges Alkoholat zu, so entsteht fast momentan rotes Chinonphthalolnatrium. Diese Reaktion ist analog jener, wonach *Nathanson* durch Verseifen des Methylesters der Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure mit alkoholischem Kalium Phenylindandion erhielt. Versetzt man mit Alkohol angeriebenes asymmetrisches Chinophthalon mit Natriumalkoholatlösung von geeigneter Konzentration unter Vermeidung der Erwärmung, so löst es sich zunächst langsam mit goldgelber Farbe klar auf. Nach einiger Zeit, rasch bei schwachem Erwärmen, färbt es sich rotgelb und kurze Zeit darauf scheidet sich das rote Chinophthalolnatrium ab. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2202.) *G.*

Zur Kenntnis des Cotarnins; Verhalten desselben gegen Grignard-Lösungen.
M. Freund und H. H. Reitz.

Freund hat darauf hingewiesen, daß das Cotarnin, welches als ein mehrfach substituierter Benzaldehyd aufzufassen ist, in analoger Weise wie dieser mit einer aus Magnesium, Jodmethyl und Äther bereiteten Grignard-Lösung zu reagieren vermag. Die Verf. haben diese Reaktion etwas eingehender studiert und vermittels der entsprechenden magnesiummetallorganischen Verbindungen das Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Benzyl-, Phenyl-, *p*-Methoxyphenyl- und α-Naphthylhydrocotarnin dargestellt. Von besonderem Interesse ist das Benzyl-α-hydrocotarnin wegen seiner nahen Beziehungen zu Papaverin, Narkotin und anderen Alkaloiden. (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2219.) *G.*

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Tetraphenylmethan. *M. Freund.* (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2237.)

Über die Oxydation des Naphthophenazins mit Chromsäure II. *O. Fischer* und *E. Schindler.* (D. chem. Ges. Ber. 1906, S. 2238.)

Studien über die Ringschließung. *R. Meyer.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 17.)

Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion. *R. Meyer* und *K. Tögel.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 55.)

Zur Kenntnis der Isobernsteinsäure. *R. Meyer* und *P. Bock.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 93.)

Zur Darstellung der drei Phthalaldehyde. *J. Thiele* und *O. Günther.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 106.)

Über Kondensationsprodukte des *o*-Phthalaldehyds. *J. Thiele* und *K. G. Falk.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 112.)

Über die Konstitution des Phenylangelikalactons und des Isoktenlactons. *J. Thiele* und *W. Wedemann.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 132.)

Über das Merochinen und über die Konstitution der Chinaalkaloide. *W. Koenigs.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 143.)

Über die Konstitution der Knallsäure. *M. Z. Jovitschitsch.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 233.)

Über Abkömmlinge des Fulvens. *J. Thiele, Ad. Bühner, M. Rüdiger* u. *F. Henle* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 249.)

Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 81. *O. Wallach.* (Lieb. Ann. Chem. 1906. Bd. 347, S. 316.)

Synthesen aromatischer Aldehyde. *L. Gattermann.* (Lieb. Ann. Chem. 1906, Bd. 347, S. 347.)

5. Chemie der Pflanzen und Tiere. Agrikulturchemie. Bakteriologie.

Über den Einfluß wasserentziehender Lösungen auf die Lage der Chromatophoren.
E. Küster.

Wenn man Epidermisfetzen aus dem Blatt oder der Achse der verbreiteten Orchidee Listera ovata in eine etwa 10-proz. Rohzuckerlösung überträgt, so kann man nach etwa 15 Std. feststellen, daß die ursprünglich mehr oder weniger regellos in der Zelle verteilt gewesenen Chromatophoren nunmehr um den Kern geordnet erscheinen. Wenn man darauf die Hautstücke wiederum auf einige Stunden in gewöhnliches Leitungswasser überträgt, so sind nach etwa 7 Std. die Chlorophyllkörner wieder gleichmäßig durch die Zelle verteilt und der grüne Belag um den Kern verschwunden. Setzt man vor der Rohrzuckerbehandlung die betreffenden Epidermisstücke der Wirkung der Zentrifuge aus (5 Min. lang, in der Sekunde etwa 22 Umdrehungen, Radiuslänge etwa 14 cm), so kann man sogar die Wanderung der durch diese Behandlung am einen Ende der Zelle zusammengehäuften Chlorophyllkörner gegen den Kern direkt unter dem Mikroskope verfolgen. Verf. nimmt an, daß diese Wanderung kein aktives Hinstreben der Chloroplasten zum Kerne darstellt, sondern als der Ausdruck des Ausgleiches der im Cytoplasma herrschenden Spannungsverhältnisse betrachtet werden muß. Ähnliche Bewegungen der Chromatophoren durch Behandlung mit Lösungen verschiedener Konzentration sind bereits früher beschrieben worden, so diejenigen, durch welche die Chlorophyllkörner an die Außen- und Seitenwände der Zellen in Flächenstellung oder Profilstellung gebracht werden. (D. botan. Ges. Ber. 1906, Bd. 24, S. 255.) *v*

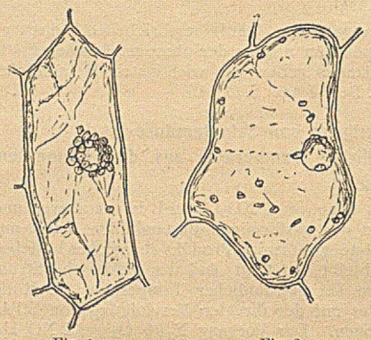


Fig 1. Chlorophyllkörner unter dem Einfluß einer 10-proz. Rohrzuckerlösung um den Zellkern gruppiert.

Fig. 2. Zelle eines ähnlichen Präparates, nach Uebertragung aus Rohrzucker in Leitungswasser.

Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe.
M. Tswett.

Es wurde bisher allgemein angenommen, daß das «Phykophaein» in den Braunalgen als ein Analogon des Phykoerythrins bei den Florideen und des Phykocyans bei den Blaualgen physiologisch fungiert. Verf. stellt jedoch fest, daß es in lebenden Phaeophyceen ein wasserlösliches Pigment garnicht gibt und bestätigt so die schon von *Reinke* vermutete postmortale Entstehung des Phykophaeins. Dieser Farbstoff ist nach den Beobachtungen und Versuchen des Verf. auf eine durch alkalische Reaktion des Extraktionswassers sehr geförderte nachträgliche Oxydation farbloser Chromogene zurückzuführen. Schon in alkalischer Lösung nehmen sie auch ohne Oxydation eine durch Säuren zerstörbare gelbe Färbung an. Die Natur der genuinen, alkohollöslichen Chromatophorenpigmente studierte Verf. unter prinzipiellem Ausschluß chemischer Einwirkungen auf Grund der von *Kraus* und *Sorby* verwandten «Entmischungsmethode» (differentiale Verteilung in zweiphasigen Systemen) und der vom Verf. eingeführten «Adsorptionsmethode». Hierbei werden erhalten: 1) das in Alkohol grünblau lösliche «Chlorophyllin-α», welches mit dem Hauptpigmente der höheren Pflanzen vollständig übereinstimmt 2) Das in Alkohol mit gelber Farbe lösliche «Fucoxanthin», dessen Absorptionsbänder von denen der anderen gelben Chromatophorenpigmente stark abweichen. Vielleicht ist es mit dem roten Karotinin *Zopfs* verwandt. Im festen Zustande ist es nicht gelb sondern rotbraun, wodurch die natürliche Färbung der Braunalgen (Phaeophyceen) bedingt wird. 3) Karotin und 4) ein als «Fucoxanthophyll» bezeichneter gelber Farbstoff, in kleiner Menge, über den noch nähere Angaben in Aussicht gestellt werden. 5) «Chlorophyllin-γ», ein mit alkoholhaltigem Petroläther aus der Pflanze nicht entziehbarer, in Petroläther völlig unlöslicher, in Alkohol oder Äther aber löslicher Farbstoff, der von *Hörner* in einer Actinie entdeckt und zuerst von *Sorby* in den Braunalgen als «Chlorofucin» nachgewiesen wurde. Alle fünf Farbstoffe bedingen in ihrer Mischung die natürliche, grünbraune Färbung der Algen. Wahrscheinlich wird eine vergleichende quantitative pigmentanalytische Untersuchung von Braunalgen künftig lehren, daß das interessante, von *Engelmann* und *Gaidukov* bei den Oscillarien entdeckte chromatische Adaptationsvermögen sich auch hier wiederfindet. (D. botan. Ges. Ber. 1906, Bd. 24, S. 235.) *v*

Zur Kenntnis der Sekrete der Farne. I. Drüsensekrete von Gold- und Silberfarnen.
W. Zopf.

Durch momentanes Eintauchen der Wedel von Goldfarnen (Gymnogramme chrysophylla und sulphurea) sowie von Silberfarnen (G. calomelas) in ein völlig indifferentes Lösungsmittel (Äther), lassen sich die Drüsensekrete dieser Farne sofort hinweglösen und aus dem Destillationsrückstande leicht rein gewinnen. So lassen sich zwei Substanzen aus Goldfarnen isolieren, von denen die eine einen schön roten (etwa chromroten, in feiner Verteilung mehr gelb aussehenden) gut kristallisierenden, aromatisch riechenden Körper, das Gymnogrammen, darstellt, welches bei 159° schmilzt und nach $C_{18}H_{18}O_5$ zusammengesetzt ist. Die andere stellt ein bei 63—64° schmelzendes, neutral reagierendes Wachs dar. Aus Silberfarnen dagegen erhält man auf diese Weise einen farblosen, kristallisierenden Stoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_6$, der den Namen Calomelanen erhielt. (D. botan. Ges. Ber. 1906, Bd. 24, S. 264.) *v*

Mykorrhiza und Stickstoffernährung.
A. Möller.

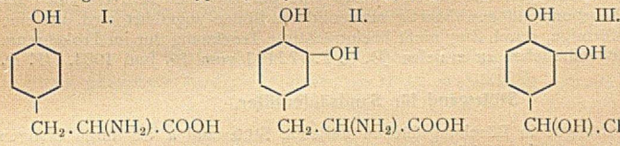
Die in der Literatur geäußerte Vermutung, daß die Bergkiefer (Pinus montana) im Stande sei, in völlig humusfreien Medien, welche alle Nährstoffe mit Ausnahme des Stickstoffes enthalten, sich deshalb gut zu entwickeln, weil ihre dichotomen Mykorrhizen Stickstoffsammler seien, ist nicht zutreffend. Es lehrten vielmehr Kulturversuche mit

der Bergkiefer in Töpfen, welche Quarzsand teils mit Salpeterzusatz, teils unter Ausschluß von Bodenstickstoff enthielten, daß die Mikorrhizen nicht im Stande sind, den freien Stickstoff der Luft zu assimilieren. (D. botan. Ges. Ber. 1905, Bd. 24, S. 230.) *v*

Über die Bildung des Adrenalins im Organismus.

W. L. Halle.

Verf. nimmt als Ausgangsmaterialien des Adrenalins und verwandter, vielleicht neben ihm vorkommender Substanzen in erster Linie Tyrosin und Phenylalanin an. Aus jenem (I) kann man sich die Bildung von Adrenalin unter Zugrundelegung der *Paulys*chen Konstitutionsformel (III) als Kombination von vier chemischen Prozessen denken: I. Oxydation, d. h. Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe in den Benzolkern, die, da die *p*-Stellung besetzt ist, in *o*-Stellung zur vorhandenen treten müßte, so daß eine *o*-Dioxyphenyl-α-aminopropionsäure (II) entsteht; 2. Kohlensäureabspaltung zur Bildung von *o*-Dioxyphenyläthylamin $C_6H_3(OH)_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$; 3. Methylierung



am Stickstoff zu $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CH_2.NH(CH_3)$; 4. Oxydation unter Einführung einer Hydroxylgruppe in die aliphatische Seitenkette zu III. Für die einzelnen Phasen dieses Prozesses werden Beispiele schon bekannter physiologischer Umwandlungen angeführt, ebenso für den Eintritt von zwei Hydroxylgruppen in den Kern, die die Bildung aus Phenylalanin erfordern würde. Experimentell wurde die Hypothese in der Weise geprüft, daß fein zerhackte Nebennieren mit Tyrosin und 0,9-proz. Kochsalzlösung unter Zusatz von Toluol 6 Tage bei 37° gehalten wurden. In 2 von 4 Versuchen wurde eine Vermehrung des Adrenalins in den Tyrosinproben gegenüber Kontrollproben festgestellt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1906, Bd. 8, S. 277.) *sp*

Zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn.

L. Lindemann.

Verf. bespricht einige Einwände, die gegen seine Modifikation[1]) des auf dem Jodbindungsvermögen beruhenden Nachweises erhoben wurden. Die Mitwirkung der Harnsäure bei der Jodbindung soll durch nur gelindes Schütteln bezw. durch Verwendung geringerer Harnmengen oder größerer Mengen *Lugol*scher Lösung für sehr harnsäurereiche Harne vermieden werden. Daß Salicylsäure einwirke, wird entschieden bestritten. Dagegen kann Antipyrin, wenn in größerer Menge zugegen, stören, nicht aber bei den üblichen kleinen Dosen. (Münchener med. Wochenschr. 1906, Bd. 53, S. 1019.) *sp*

Untersuchungen über anaerobe stickstoffsammelnde Bakterien.

E. Haselhoff und G. Bredemann.

Während über aerobe Bodenbakterien bereits zahlreiche Untersuchungen vorliegen, sind unsere Kenntnisse über die anaeroben stickstoffsammelnden Bodenbakterien noch sehr gering, doch deuten die bereits vorliegenden Untersuchungen darauf hin, daß auch diese anaeroben stickstoffsammelnden Chlostridien sehr verbreitet sind, sie wurden aber bisher nur vereinzelt nachgewiesen. Die Verf. suchten zu ermitteln 1. das Vorkommen und die Verbreitung anaerob lebender Bakterienformen, wie sie *Winogradsky* in seinem Clostridium Pasteurianum beschreibt, im Boden und auf den Blättern verschiedener Kulturpflanzen; 2. die Fähigkeit dieser Bakterienformen, den freien Stickstoff der Luft zu binden; 3. die Eigenschaften dieser Bakterienformen, im Vergleich mit Clostridium Pasteurianum. Es gelang den Verf. nachzuweisen, daß die anaeroben stickstoffsammelnden Bakterien sowohl im Boden als auch auf dem Laube der Waldbäume reichlich verbreitet sind; sie konnten in allen untersuchten Boden- und Laubproben das Vorkommen von stickstoffbindenden Clostridienformen konstatieren; auch aus den Ackerböden konnten Reinkulturen isoliert werden. Die Versuche über die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch die im Boden und auf Laub festgestellten anaeroben Bakterien zeigen, daß sowohl durch die Rohkulturen, als auch durch die Reinkulturen zum Teil recht ansehnliche Stickstoffgewinne erzielt wurden, welche denen, die *Winogradsky* mit seinem Clostridium Pasteurianum erreicht hat, ähnlich sind. Auf 1 g Dextrose bezw. Mannit berechnet, wurden an Stickstoff gebunden nach *Winogradsky* (Clostridium Pasteur.) 2—3 mg, *Beijerinck* (Azotobakter, Rohkultur) in maximo 6,93 mg, *Vogel* (Azotobakter in Mannitlösung) 8,52 mg, *Gerlach* und *Vogel* (Azotobakter, Reinkultur) im Mittel 8,9 mg, *Haselhof* und *Bredemann* (Roh- und Reinkultur) 0,42—2,74 mg. Zum Schluß geben die Verf. eine morphologische Beschreibung der isolierten anaeroben stickstoffsammelnden Clostridien und beschreiben ihre Impfversuche mit Clostridienformen, um festzustellen, unter welchen wirtschaftlichen Bedingungen diese Mikroorganismen am günstigsten wirken bezw. durch welche Wirtschaftsmaßnahmen sie in ihrer stickstoffsammelnden Kraft gefördert werden können. (Landw. Jahrb. 1906, Bd. 35, S. 381.) *ω*

Zur Frage der Immunität des Bodens gegen asiatische Cholera.

N. Georgiewski.

Es ist bekannt, daß es Städte, wie Lyon, Versailles, Stuttgart, Hannover, Zarskoje Sselo u. a. gibt, in denen trotz ihrer schlechten hygienischen Zustände die Cholera noch nie epidemisch aufgetreten ist. Hierfür haben *Pettenkofer*, *Metschnikow*, *Emmerich* und *Gemünd* Erklärungen gesucht. Letztere nehmen an, daß der Lehmgehalt des Bodens, welcher scharfkantige Steinpartikel enthält, die Bakterien bei ihrem Eindringen in den Boden so stark verletzen, daß sie untergehen müssen. Diese auf mechanischen Ursachen beruhende Immunität suchte Verf. an dem Boden der Stadt Charkow zu prüfen. Hierbei fand er, daß die Immunität nicht auf mechanischem Wege zu Stande kommt, sondern daß im Boden spezifische Bakterien vorhanden sind, die ein Zusammenleben mit Cholera nicht zulassen, die Immunität hat hier demnach eine biologische Ursache. Von den 7 Arten Bakterien, welche aus dem Boden von Charkow isoliert werden konnten, war eine vorherrschend, welche dem Bac. liquefaciens fluorescens sehr ähnlich ist. Durch Versuche ließ sich feststellen, daß die im Boden Charkows vorhandene Bakterienflora auf asiatische Cholera einen bakteriziden Einfluß hat. Es erübrigt noch festzustellen, wie beständig diese Bakterien im Boden sind, um sichere Schlußfolgerungen zu ziehen. (Westnik gigieni 1906, Bd. 42, S. 580.) *a*

Über Choleravibrionen und andere pathogene Vibrionen.

1. Über die Beziehungen der Vibrionen El Tor zu dem Choleravibrio.

R. Kraus und E. Přibram.

Sechs von 38 untersuchten Stämmen der in der Quarantänestation El Tor isolierten Vibrionen erwiesen sich sowohl in ihrem morphologisch-kulturellen Verhalten als auch bezüglich der Agglutination und des Verhaltens beim *Pfeiffer*schen Versuche als durchaus identisch mit dem *Koch*schen Choleravibrio, unterscheiden sich aber von dessen bisher bekannten Stämmen durch die Produktion von Toxinen, besonders Hämotoxinen, die identisch mit denen anderer biologisch davon verschiedener Vibrionen sind. Die betreffenden Vibrionenstämme wurden aus Fällen gezüchtet, die nicht das klinische Bild der Cholera, sondern von Colitis und Dysenterie boten. Auch von den 32 anderen der in El Tor durch *Gotschlich* gezüchteten Vibrionen, die sich im Agglutinationsvermögen von dem Choleravibrio unterscheiden, bilden die meisten ebenfalls Hämotoxine und akute Toxine. Die ermittelten Tatsachen benutzen die Verf. für eine Klassifikation der Vibrionen. (Zentralbl. Bakteriol. 1906, [I] Bd. 41, S. 15, 155.) *sp*

Über Cholera- und Typhusendotoxine.

M. Hahn.

Es werden zweifellos im Körper der Bakterien Toxine gebildet, die auch für den Krankheitsprozeß von Bedeutung sein mögen, aber sich als spezifisch nicht erweisen lassen. Denn es fehlen ihnen die hierfür geltenden Kriterien, nämlich die Erzeugung des charakteristischen Krankheitsbildes, die aktive spezifische Immunisierung und die Erzeugung spezifischer Antitoxine. (Münchener mediz. Wochenschr. 1906, Bd. 53, S. 1097.) *sp*

Über natürliche Wachstumshemmung der Bakterien.

C. Eijkman.

Im Gegensatz zum Verf., der durch das Wachstum der Bakterien selbst hervorgerufene hemmende Stoffe nur in kolloidalen Nährmitteln nachweisen konnte, wollen *Conradi* und *Kurpjuweit* einen solchen Nachweis in Bouillonkulturen erbracht haben. Diese auch von anderer Seite bereits bestrittene Angabe wird einer experimentellen Kritik unterzogen, die zu einer Ablehnung führt. (Zentralbl. Bakteriol. 1906, [I] Bd. 41, S. 367, 471.) *sp*

Die bakteriellen Hemmungsstoffe Conradis und ihr Einfluß auf das Wachstum der Anaerobier des Darmes.

F. Passini.

Baz. putrificus *Bienstock* gedeiht sehr gut neben dem Colibacillus sowie bei Zusatz von Bouillon, in der dieser gewachsen war; anders ist das Verhalten bei Verwendung von Zuckerbouillonkultur, in der neben den gebildeten Säuren noch unvergorener Traubenzucker vorhanden ist. Hier bleibt in der Tat die Entwickelung des putrificus bei einer bestimmten Menge des beigegebenen Kulturmaterials aus. Diese Wachstumshemmung erscheint abhängig von der Menge der Säure. Der Gasphlegmonebazillus gedeiht mit Coli und dessen Kulturflüssigkeiten unter allen Umständen, doch wird hier die Sporenbildung begünstigt. Hemmungsstoffe von der Art, wie sie *Conradi* und *Kurpjuweit* (vergl. das vorhergehende Referat) nachgewiesen haben wollen, werden also in den Colibouillonkulturen jedenfalls nicht gebildet. (Wiener klin. Wochenschr. 1906, Bd. 19, S. 627.) *sp*

Über die Ernährung holzzerstörender Pilze.

B. Malenković.

Coniophora cerebella vermag, wie Versuche mit Reinkulturen ergaben, fast alle aus Holz isolierbaren Stoffe zu verzehren; esterartige Bindungen müssen vorher durch «lignolytische» Enzyme in die Komponenten gespalten werden. Ob Gleiches für andere Holzzerstörer gilt, ist zweifelhaft, da in der Bevorzugung der Nahrung bedeutende Unterschiede bei den einzelnen Arten bestehen. Als typisch für alle betrachtet Verf. aber, daß mehr Holzsubstanz gespalten wird, als zur Nahrung erforderlich ist, daß niemals durch eine zerstörende Art allein alles verzehrbare verzehrt wird, vielmehr stets viel Nährstoffe zurückbleiben. Auch ein einzelner Bestandteil des Holzes dürfte niemals vollständig aufgebraucht werden. (Zentralbl. Bakteriol. 1906, [II] Bd. 16, S. 405.) *sp*

Antitoxine für Pilzvergiftungen.

W. W. Ford.

Der Knollenblätterschwamm (amanita phalloides) enthält ein sehr giftiges Toxalbumin, das Phallin. Durch wiederholte Einspritzungen desselben konnten Kaninchen so widerstandsfähig gegen die Wirkung des Giftes gemacht werden, daß sie die zehnfache Dosis ertrugen wie nicht behandelte Tiere. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie beim Rizin und Abrin. (Med. News 1906, Bd. 87, S. 771.) *ξ*

Versuche mit Ratin, einem neuen Ratten tötenden Bazillus.

H. Bäluger und G. Shwinning.

G. Neumann-Aalborg hat zur Vertilgung von Ratten und Mäusen den Rattenbazillus angewendet; durch ein geeignetes Züchtungsverfahren gelang es ihm, dem Bakterium eine sehr hohe Virulenz für Ratten zu geben, so daß mit Hilfe der Ratinkulturen eine vielversprechende Rattenvertilgung möglich ist. Das Ratin kommt von der *Actiengesellschaft »Ratin«* in Kopenhagen in zwei Formen, als feste und als flüssige Kultur, zum Versand. Die Versuche der Verf. ergaben, daß das »Ratin«, in flüssigen oder festen Kulturen ausgelegt, in allen Fällen, wo Gifte vollständig versagten, unter den Ratten eine verheerende Seuche hervorrief, der die meisten Tiere, oft sogar 100 Proz., zum Opfer fielen. Die Kulturen, welche von den Tieren sehr gern aufgenommen werden, sind ohne Aufwand von Zeit und Mühe auszulegen und gefährden in den zur Verwendung kommenden Mengen nicht die Gesundheit oder das Leben der Haustiere. An einzelnen örtlich begrenzten Plätzen ist das Ratin unwirksam. (D. landw. Presse 1906, Bd. 33, S. 355; Ber. Landwirtschaftskammer.) *ω*

---

6. Nahrungs- und Genussmittel. Gerichtliche Chemie. Futtermittel.

Über Cider.

P. Fortner.

Da der Begriff »Cider«, abgesehen von seiner mißbräuchlichen Anwendung und mancher Wandlung in seiner Umgrenzung, immer nur für gegorene Fruchtsäfte dieser oder jener Obstsorten üblich war, würde es sich vielleicht geradezu empfehlen, ihn als Gattungsbegriff zu erklären und seine Anwendung nur für jene natürlichen gegorenen Getränke zuzulassen, welche aus dem Safte von Obst- und Beerenfrüchten (mit Ausnahme von Weintrauben) mit oder ohne Zucker- und Wasserzusatz hergestellt werden, so daß man von Äpfelcider, Himbeercider, Orangencider usw. als natürlichen gegorenen Getränken sprechen kann. Ein Zusatz von Weinsäure oder Zitronensäure sollte unter keinen Umständen gestattet werden. Für alle analytisch außerhalb der hier festzusetzenden Grenzen liegenden Fruchtcider (Obst- und Beerenweine) dürfte zweckmäßig noch der Name »Halbcider«, für Erzeugnisse, welche sich als eine den Cider nachahmende Mischung darstellen, ohne weiteres die Bezeichnung «Kunstcider» vorgeschrieben werden. (Ztschr. öffentl. Chem. 1906, S. 222.) *G.*

---

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 1905, S. 313.

Die Bereitungsweise von Prünellen.

H. Devarda.

Gleich nach der Ernte werden die gut ausgebildeten gesunden Zwetschen mit der Hand geschält. Das geschälte Obst wird nebeneinander auf Horden gelegt und sogleich einer starken Schwefelung ausgesetzt. Dadurch wird das Obst nicht nur stark gebleicht, sondern auch mürbe gemacht, so daß es schon während dieses Prozesses manchmal einen Teil seines Wassers abgibt. Nach 2—3 Tagen sind die Zwetschen bei günstiger Witterung soweit getrocknet, daß sie mittels eines sanften Druckes mit der Hand entkernt und flach gedrückt werden können. Die Kerne werden von Händlern zur Verarbeitung in Kaffeesurrogatfabriken angekauft. Es war vor allem das hygienische Institut in Hamburg, welches in einigen Partien importierten gebleichten Dauerobstes beträchtliche Mengen SO_2 fand und daher deren Genuß vom gesundheitlichen Standpunkte aus als bedenklich erscheinen ließ. Vom Standpunkte der Nahrungsmittelchemiker Deutschlands wurde die Frage der Obstschwefelung verschieden beurteilt; die Angelegenheit ist also keineswegs spruchreif. Auch bei der Bereitung der Prünellen könnte man am Ende das Obst ohne zu schwefeln im Dörrapparate zu Dauerware trocknen. Ein solches Produkt wäre, was die Qualität betrifft, weit davon entfernt, die Prünellen zu ersetzen und könnte nur als minderwertige Ware um billigen Preis trotz erhöhter Erzeugungskosten in den Handel gelangen. Alle bis jetzt ins Treffen geführten Argumente sind bei einer noch so strengen Handhabung des Nahrungsmittelgesetzes nicht genügend, um das rationell bereitete, geschwefelte Dörrobst im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes als gefälscht beanstanden zu können. (Aus des Verf. Broschüre »Die Görzer Prünellenindustrie«.) β

Über die Zersetzung der Futtermilch durch Schimmelpilze.

G. Haselhoff und Fr. Mach.

Die Arbeiten von *König* und seinen Mitarbeitern veranlaßten die Verf., die Untersuchungen über die Zersetzung der Futtermittel durch Mikroorganismen fortzusetzen und das Reismehl näher zu untersuchen, wie dasselbe durch die Einwirkung solcher Lebewesen beeinflußt wird. Sie prüften das Verhalten des Reismehles bei verschiedener Aufbewahrung, teils mit Wasser angefeuchtet, teils nicht angefeuchtet. Schon die äußeren Merkmale ließen nach 4 Monaten bereits den Einfluß des erhöhten Feuchtigkeitsgehaltes auf die Beschaffenheit des Reismehles erkennen. Die chemische Untersuchung ergab einen Verlust an organischer Substanz während der Aufbewahrung, welcher wächst, je leichter die Feuchtigkeit Zutritt zu der aufbewahrten Substanz hat; der Verlust trifft nur das Fett, die übrigen stickstofffreien Stoffe, sowie die Menge des Gesamtproteins bleiben so gut wie unberührt. Dagegen nimmt das unverdauliche Protein in den angefeuchteten Proben, der Gehalt an freien Fettsäuren in den nicht angefeuchteten Proben zu, im Verhältnis hierzu in den angefeuchteten Proben wieder ab. Die Pilze, welche in dem Reismehl vorhanden sind, stellten die Verf. als Aspergillus oryzae und Penicillium glaucum fest. Impfversuche mit diesen Schimmelpilzen ließen die Einwirkung derselben auf das Fett des Reismehles deutlich erkennen, welche bei einem bestimmten Wassergehalt den Höhepunkt erreicht; anscheinend ist dieser Wassergehalt bei Penicillium glaucum höher als bei Aspergillus oryzae. Die Abnahme an Fett bei 3—4-monatlicher Versuchsdauer betrug etwa 84—86,7 Proz. Zum Schluß wurden noch Versuche über die Einwirkung von Aspergillus oryzae auf das Fett anderer Futtermittel angestellt, um zu ermitteln, ob auf diese Weise die Verdaulichkeit des Fettes der Futtermittel gefunden werden könnte. (Landw. Jahrb. 1906, Bd. 35, S. 445.) ω

Fälschung von Nahrungsmitteln mit Reis. *E. Collin.* (Journ. Pharm. Chim. 1906, Bd. 23, S. 561.)

Zusammensetzung von naturreinen Zitronensäften. *Küttner* und *Ulrich.* (Ztschr. öffentl. Chem. 1906, S. 202.)

Die Auffindung von Kokosnußöl in Butter. *A. W. Thorp.* (Analyst 1906, S. 173.)

Die Zusammensetzung der Milch. *H. Droop-Richmond.* (Analyst 1906, S. 176.)

Die Bestimmung höherer Alkohole in Spirituosen. II. *Ph. Schidrowitz* und *F. Kaye.* (Analyst 1906, S. 181.)

9. Industrielle Anlagen. Bauwesen. Mechanische Technik. Apparate.

Füllung für Wärmeaustauschapparate, Reaktionstürme und dergl.

Sowohl die Wärmeaustauschapparate der Generatorfeuerungen und Winderhitzer bei Hochöfen, wie die Reaktionstürme, welche bei vielen Prozessen der chemischen Großindustrie Anwendung finden, sind im Innern mit Füllkörpern versehen, die die sonst verloren gehende Wärme nutzbar machen oder die Reaktion beschleunigen sollen. Die Wirkung ist um so besser, je größer die Summe der Oberflächen der einzelnen

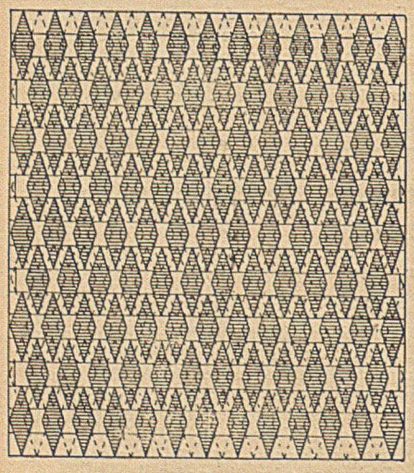


Fig. 1.

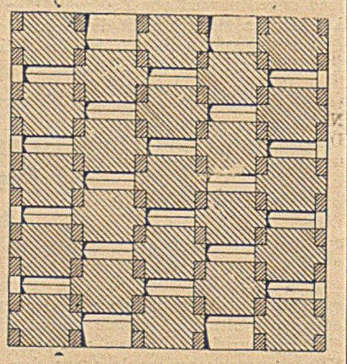


Fig. 2.

Körper in einem gegebenen Raume ist. Nach vorliegender Erfindung, von welcher Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel für Wärmeaustauschapparate im Querschnitt und Fig. 2 im Längsschnitt zeigt, wechselt in an sich bekannter Weise eine Trägerschicht (Rostschicht) mit einer Gitterschicht ab. Um die Gitter in kürzeren Abständen folgen zu lassen, wurde die Rostschicht niedriger gemacht. Der auf dem Rost liegende Teil des Gittersteins wurde verkleinert, so daß mehr Reihen eingebaut werden konnten. Der zwischen zwei Roststeinen schwebende Teil des Gittersteins wurde um 45° verdreht, so daß die Kante nach oben zu stehen kommt. Die Füllung gestattet sofortiges Aufbauen auf jeder wagerechten Fläche und jedem üblichen Rost. (D. R. P. 172 445 vom 2. November 1904. *Dr. G. Lüttgen,* Berlin-Halensee.)

Ausscheidung fester Körper aus Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeit wird in feiner Verteilung in einen mit warmer Luft gefüllten Raum eingeführt, und die daselbst von den festen Bestandteilen getrennten Dämpfe werden durch poröse Stellen der Wände abgesaugt. Wesentlich für diese Erfindung ist, daß die warme Luft getrennt für sich durch eine poröse Stelle in der Wand oder durch den als Transportband gewebeartig ausgebildeten Boden zugeführt wird, um eine möglichst gleichförmige, durch Zug nicht beeinträchtigte Trocknung der im Trokenraum schwebenden Materialteilchen zu erzielen (D. R. P. 172 103 vom 16. Juni 1904. *W. D. Neel,* Chicago).

Stützwand für Sandsäulenfilter.

Die das Schüttgut in Böschungsflächen haltende Stützwand *a* ist durch Stangen mit gleich langen und in gleichem Abstande über- und nebeneinander liegenden Schlitzen *b* (siehe Fig. 1) versehen. Die zwischen je 2 übereinander liegenden Schlitzen befindlichen Teile *d* der Wand sind so auswärts und einwärts oder nur auswärts gebogen, daß sie in einem bestimmten Winkel zur Wandebene stehen. Derartige Stützwände für das streubare Filtergut können an der Eintritts- und Austrittsseite des Filters oder nur an der Eintrittsseite, in diesem Falle in Verbindung mit einer Siebwand an der Austrittsseite, Anwendung finden und gerade durchgehen oder gebogen sein. Besonders eignen sie sich für herausnehmbare Filterpatronen, wie Fig. 2 eine darstellt. Die Wand bildet im Querschnitt ein Vieleck, das mit dem zentralen Siebzylinder *g* durch einen Boden *h* fest verbunden ist, so daß die Patrone mit dem Schüttgut zusammen aus dem Filtergefäß entfernt werden kann. (D. R. P. 172 104 vom 18. November 1902. *K. Abraham,* Kiew.)

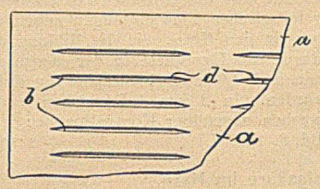


Fig. 1.

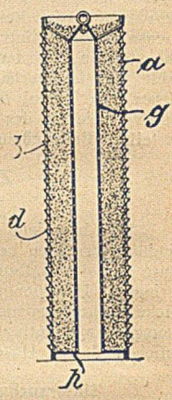
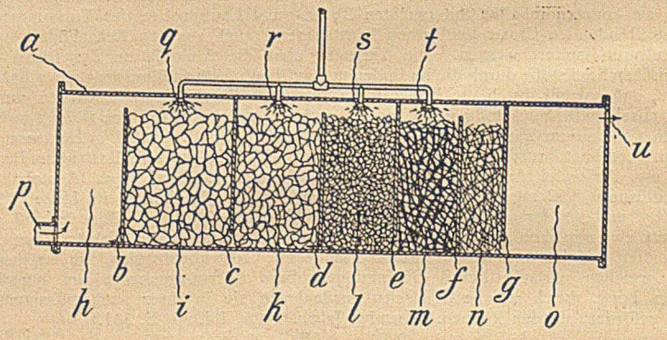


Fig. 2.

Gasreiniger und Kühler insbesondere für Lokomobil-Sauggasmotoren.

Bei diesem Gasreiniger und Kühler ist die Notwendigkeit langer Gaswege und großer Durchgangsquerschnitte dadurch beseitigt, daß bei abnehmender Korngröße des Füllmaterials in den aufeinander folgenden Kammern des Reinigers auch noch der Durchgangsquerschnitt der Kammern vermindert und damit die Gasgeschwindigkeit stufenweise erhöht wird. Dabei vermag das Gas selbst wohl die vielen erforderlichen Richtungswechsel vorzunehmen, die schwereren ihm beigemengten Verunreinigungen vermögen dies aber nicht, sondern setzten sich an den Widerständen ab. Die Abbildung zeigt einen senkrechten Längsschnitt des Reinigers. Ein liegender Kessel *a* ist durch



senkrechte Scheidewände *b, c, d, e, f, g* in Abteilungen *h, i, k, l, m, n, o* zerlegt. Das zu reinigende Gas tritt bei *p* ein und passiert nach einander die Kammern *h, i, k, l, m, n, o,* von denen die erste und letzte leer sind, und von denen *i* mit dem gröbstem Koks gefüllt und am größten ist, während in den folgenden, an Größe allmählich abnehmenden Kammern *k, l, m* die Korngröße des Kokses allmählich kleiner wird. In den Kammern *i, k, l, m* wird der Koks von oben durch Düsen *q, r, s, t* mit Wasser berieselt. Die Kammer *n* ist mit feinen Reisern oder Faserstoffen gefüllt und dient gleichzeitig zum Trocknen des gereinigten Gases. Die letzte leere Kammer *o* dient als Gassammler. Der Gasaustritt erfolgt bei *u.* (D. R. P. 172 042 vom 1. Juni 1905. *Deutsche Sauggas-Lokomobil-Werke m. b. H.,* Hannover.)

14. Glas. Keramik. Baustoffe.

Das Faulen der Tone und die Ursache ihrer Plastizität.

Rohland.

Das »Faulen der Tone« ist derjenige Vorgang, bei welchem die Tone die für die technische Verarbeitung wichtige Eigenschaft, die Plastizität, gewinnen. Der Verf. hat es bereits durch frühere Versuche[1]) als sehr wahrscheinlich hingestellt, daß die Veränderung, welche die Tonsubstanz hierbei erleidet, in einer Umwandlung des ursprünglich kristalloiden Materials in ein Kolloid besteht. Während des Prozesses lassen sich 2 Phasen unterscheiden, gekennzeichnet durch das Auftreten der alkalischen Reaktion und den darauf folgenden Übergang zur sauren Reaktion des Wassers, mit welchem das Tonmaterial angerührt ist. In der ersten erfolgt die Bildung einer kolloidalen Lösung unter dem Einfluß des Alkalis, nachdem eine hydrolytische Spaltung vorangegangen ist; in der zweiten macht sich allmählich die saure Gärung der stets an-

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 1902, Bd. 31, S. 158.

wesenden organischen Stoffe bemerkbar, die zur Neutralisation des Alkalis und zur Koagulation der kolloidalen Lösung führt. Auch der bei dieser Umwandlung beobachtete Energieumsatz spricht für diese Auffassung. Dazu kommt dann ferner, daß alle Körper, welche kolloidale Lösungen bilden können, Plastizität besitzen. Hieraus ist nun der Schluß zu ziehen, daß die Plastizität nicht durch eine bestimmte chemische Zusammensetzung bedingt sein kann, sondern durch die hydrolytische Bildung anorganischer kolloidaler Stoffe erklärt werden muß.

Mit der Plastizität hängt das Bindevermögen zusammen, derart, daß mit steigendem Wert der ersteren ein Ton um so größere Mengen un- oder weniger plastischer Massen aufnehmen kann. Doch nur bis zu einer gewissen Grenze. Denn die sogenannten hochplastischen Tone können mit anderen, weniger plastischen Tonen nicht homogen vermischt werden. Auch diese Erscheinung ist bei anderen kolloidalen Körpern zu beobachten; sie muß also auch bei den Tonen aus dem Wesen der vorhandenen kolloidalen Stoffe erklärt werden. Schließlich ist auch die Semipermeabilität eine den hochplastischen Tonen und den kolloidalen Körpern gemeinsame Eigenschaft. (Chem. Ind. 1906, S. 297.) *F.*

Beziehungen der hydraulischen Eigenschaften wassergekörnter Hochofenschlacke zu ihrer chemischen Zusammensetzung.

L. Jesser.

Anknüpfend an eine ältere Arbeit von *Tetmajer*, bei welcher derselbe festgestellt hatte: 1. daß Hochofenschlacken, bei welchen das Verhältnis $\frac{CaO}{SiO_2}$ auf 1 sinkt, weder zur Erzeugung von Schlackenzement, noch als hydraulischer Zuschlag zur Mörtelbereitung geeignet sind; 2. daß je höher der Wert $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$, desto größer die zur Kraftentfaltung nötige Kalkmenge sein müsse und daß das günstigste Verhältnis dieser Schlackenbestandteile bei 0,45—0,5 zu liegen scheint und endlich 3. daß das günstigste Verhältnis $CaO:SiO_2:Al_2O_3 = 1:0,65:0,35$ sei, stellte Verf. fest, daß eine völlige Übereinstimmung zwischen der chemischen Zusammensetzung und den hydraulischen Eigenschaften nicht besteht. Die Art der Wasserkörnung und die weitere Verarbeitung der Schlacke übt auf die Festigkeiten einen wesentlichen Einfluß aus. Unverkennbar ist aber der vorherrschende Einfluß $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ auf die hydraulischen Eigenschaften; innerhalb des Verhältnisses 1:0,5 bis 1:0,3 sind aber bei sonst gleichem Kalkgehalte regelmäßige Abnahmen der Festigkeit nicht festzustellen. Wesentlichen Einfluß auf die hydraulischen Eigenschaften hat auch der Kalkgehalt. Die Grenze zwischen guten und minderguten Schlacken bei dem Minimalgehalte an Kalk läßt sich ausdrücken durch das Molekularverhältnis $SiO_2:Al_2O_3:CaO = 1:0,25:1,4$, für welches sich das Gewichtsverhältnis $CaO:SiO_2:Al_2O_3$ zu 1:0,76:0,32 berechnet. (Tonind.-Ztg. 1906, S. 739.) τ

Terra sigillata.

E. Berdel.

Auf Grund der Arbeiten von *P. Diergart* und anderen ist die Frage, wie die Römer den korallenroten dauerhaften Überzug auf ihren bekannten Tonwaren herstellten, noch immer nicht völlig geklärt, aber als feststehend ist zu betrachten, daß das Maximum der römischen Brenntemperatur höchstens Segerkegel 014 entsprochen hat und daß weder blei- noch borsäurehaltige Glasuren verwendet worden sind. Politur allein kann die terra sigillata auch nicht tragen, denn man sieht deutlich Fingerabdrücke und Schlickerrisse, die vom Übergießen herrühren. (Sprechsaal 1906, S. 259.) τ

Steingutmasse aus Magnesia, Kreide, gemahlenen Mineralien, Chlormagnesium usw.

Gemäß dieser Erfindung wird der bekannten aus gemahlenen Mineralien, Kreide, Magnesia, Chlormagnesium usw. bestehenden Mischung Ammoniak zugesetzt. Aus Chlormagnesium und Ammoniak entsteht dabei eine gallertartige Flüssigkeit, die die anderen Bestandteile sicher verkittet. (D. R. P. 171673 vom 17. August 1904. *C. Müller*, Düsseldorf.)

Bericht über Versuche mit Stuckgips. *Mendheim.* (Tonind.-Ztg. 1906, S. 799.)

15. Trockene Destillation. Teerprodukte. Gas.

Verkoken von Kohle und dergl. in Koksöfen.

Nach diesem Verfahren wird die Zuführung von Wärme zu den Heizkanälen der Koksöfen ganz oder teilweise abgestellt, bevor die Verkokung im Innern vollendet ist. Infolgedessen wird durch die durch die Heizkanäle zugeführte Wärme nur der äußere Teil der Kammerfüllung verkokt, welcher dann seine Wärme an den Kern der Kohlenfüllung abgibt, um diesen zu verkoken. Im letzten Teil der Garung können zwischen Heizwand und Kammerfüllung Gase und Dämpfe, z. B. Wasserdampf, eingeleitet werden, welche nutzbare Gase liefern. Der Vorteil dieses Verfahrens soll hauptsächlich darin bestehen, daß die Ofenwandungen nicht so stark erhitzt werden, infolgedessen länger halten, der Koks nicht rissig und kleinstückig wird und die auf Nebenprodukte zu verarbeitenden Ofengase mit geringerer Temperatur abgeführt werden. (D. R. P. 171901 vom 11. November 1903. *Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H.*, Dahlhausen a. Ruhr.)

Gewinnung von Pech aus Teer und schweren Teerölen.

Das Verfahren des Hauptpatentes 163446[1]) und Zusatz-Patentes 171379[2]), nach welchem ein festes Produkt aus Buchen- oder Birkenholzteer durch Behandlung mit Luft oder Sauerstoff oder Ozon erhalten wird, soll nach vorliegendem Zusatz-Patent für die anderen Teerarten und die schweren Teeröle Anwendung finden. Besonders wichtig ist das Verfahren für die Gewinnung von Pech aus schweren Teerölen, von denen sich bei vielen Werken große Mengen angesammelt haben. Beispielsweise wird gewöhnliches rohes Kreosotöl in einer Destillierblase mit vorliegendem Kühlgefäß auf etwa 100° erwärmt und nunmehr Luft hindurchgeblasen, wobei man die Temperatur allmählich auf 160° steigen läßt und das Öl so lange auf dieser Temperatur hält, als noch Destillate übergehen, bezw. bis eine aus der Blase entnommene Probe in der Kälte pechartig erstarrt. Die erhaltenen Destillate trennen sich beim Absitzen in einen wässerigen und einen öligen, große Mengen Naphthalin enthaltenden Teil. Von diesem wird der wässerige Teil abgezogen, worauf man den öligen Teil rektifizieren, auf Naphthalin verarbeiten oder sonstwie verwenden kann. (D. R. P. 171380; Zus.Pat. zu D. R. P. 163446 vom 18. Juni 1903. *Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger*, Flörsheim a. M.)

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 1191. [2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 226.

17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Darstellung von Formiaten.

Bisher glaubte man bei der Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und kaustischen Alkalien letztere entweder in wässriger Lösung oder, wenn fest, in feinster Verteilung durch Zumischung von Kalk oder Kohlepulver der Reaktion unterwerfen zu müssen. Das ist überflüssig. Man kann direkt große Ätzalkalistücke mit etwa 4 Proz. Feuchtigkeitsgehalt in einen rotierenden Apparat mit Kohlenoxyd unter Druck bei 100 bis 120° behandeln. Das gewonnene Formiat fällt von den Stücken ab, wodurch für das Kohlenoxydgas neue Angriffsflächen geschaffen werden, so daß in kürzester Zeit $^2/_3$ der Gesamtätzalkalimenge in Formiat übergeführt ist. Für das letzte Drittel fügt man noch etwa 2 Proz. Wasser hinzu, um die pulverige Masse anzufeuchten und noch nicht angegriffene Ätznatronteilchen freizumachen. Das Wasser spielt hierbei nur eine physikalische Rolle. Wegen der Lebhaftigkeit der Reaktion und des raschen Verlaufes derselben ist Kühlung notwendig. Die Ausbeute an Formiaten ist unter diesen Umständen fast die theoretische. Gegenüber den Verfahren, welche mit wässrigen Ätzalkalilaugen, wobei die Apparatur stark angegriffen wird, arbeiten, hat das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß die Abnutzung derselben äußerst gering ist. (Franz. Pat. 362417 vom 15. Januar 1906. *Elektrochemische Werke, G. m. b. H.*)

Anhydride der einbasischen organischen Säuren.

Nach dem Hauptpatent Nr. 161882[1]) erhält man organische Säure-Anhydride mittels Sulfurylchlorids aus einem Gemisch der betreffenden Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Es wurde nun gefunden, daß nicht nur Zusätze von Alkalisalzen organischer Säuren zu ebensolchen Erdalkalisalzen mittels Sulfurylchlorids gute Ausbeuten an Säureanhydrid ergeben, sondern auch Zusätze von Alkalisalzen anorganischer Säuren, wie Phosphate, Sulfate, Chloride usw. zu den organischsauren Salzen der Erdalkalien, wobei die erforderliche Sulfurylchloridmenge nur aus der Menge des angewendeten Erdalkalisalzes der organischen Säure berechnet und angewendet wird. So werden z. B. 2 Mol. essigsaures Kalksalz mit 1 Mol. Sulfurylchlorid unter Zusatz von etwa 30 Proz. eines wasserfreien Alkalisalzes einer anorganischen Säure sorgfältig unter Abkühlen gut gemischt und das Essigsäureanhydrid aus dem Gemisch durch Destillation gewonnen. (D. R. P. 171787; Zus. zu Pat. 161882 vom 30. März 1902. *Verein für chemische Industrie*, Frankfurt a. M.)

Monojodierte Substitutionsprodukte höherer Fettsäuren.

Das Verfahren betrifft die Darstellung von Monojodstearin-, -behensäure usw. und besteht in der Behandlung der Fettsäuren mit phosphorfreier Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 50—70°. Die Monojodfettsäuren bilden mit den alkalischen Erden und Magnesium feste, beständige farblose Salze. Beispielsweise werden im Autoklaven 20 T. Erucinsäure mehrere Tage mit einer Lösung von 10—11 T. Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 60—70° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit viel Wasser verdünnt, die überschüssige Jodwasserstoffsäure mittels schwefliger Säure zerstört und die beim Abkühlen fest werdende Monojodbehensäure abfiltriert. Um daraus Salze zu gewinnen, verfährt man folgendermaßen: 25 T. Chlorcalcium werden in 120 T. Alkohol mit gasförmigem Ammoniak behandelt, hierauf mit 130 kg Alkohol (92 Proz.) und endlich mit einer Auflösung von 44 T. Jodbehensäure in 120 T. Alkohol vermischt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich das Kalksalz derselben ab, welches abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und so fast farblos erhalten wird. Zu dem gleichen Resultate gelangt man auch bei Verwendung von Kalkmilch. Die Darstellung des Strontium- bezw. Magnesiumsalzes erfolgt in ganz ähnlicher Weise. (Franz. Pat. 362370 vom 12. Januar 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*)

Darstellung von Formaldehyd-Hydrosulfiten.

Im 2. Zusatz Nr. 4948 vom 24. Juni 1905 zum franz. Pat. 305607 ist angegeben, daß beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine Suspension von Zinkstaub in Formaldehyd und Erhitzen der Mischung auf 100° ein wenig lösliches Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure erhalten wird. Die Reaktion läßt sich nun auch so leiten, daß ein leicht lösliches Zinksalz der formaldehydhydroschwefligen Säure erhalten wird, indem man dafür sorgt, daß sich das obige schwer lösliche Zinksalz während des Prozesses niemals abscheidet. Beispielsweise suspendiert man 357,5 kg Zinkstaub in 2000 kg einer wässerigen 15-proz. Formaldehydlösung und leitet unter gutem Umrühren lebhaft schweflige Säure bis zu einer Gewichtsvermehrung um 640 kg ein; zweckmäßig hält man hierbei die Temperatur auf 20°. Die Zinkrückstände entfernt man und erhält so eine farblose Lösung, welche Indigocarmin in der Wärme reduziert. Beim Eindampfen gewinnt man einen dicken Sirup des Zinksalzes der formaldehydhydroschwefligen Säure. Kocht man die wässerige Lösung des Zinksalzes mit Zinkstaub, so erhält man das entsprechende basische Zinksalz. (Franz. Pat. 362447 vom 10. Januar 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*)

Kondensationsprodukte der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen.

Man ersetzt bei dem Verfahren des Hauptpatents 160273[2]) das Tannin durch Gallussäure, wobei anstelle von 1 Mol. Tannin 2 Mol. Gallussäure zur Verwendung kommen. Beispielsweise werden 37,6 T. Gallussäure und 6 T. Harnstoff in 300 T. Spiritus (70-proz.) gelöst. Hierzu gibt man 30 T. Formaldehyd (40-proz.) und 150 T. Salzsäure (25-proz.). Nach Verlauf von etwa 10 Std. ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nädelchen erstarrt. Man verdünnt mit 500 T. Wasser und läßt einige Zeit stehen. Durch Waschen in der Filterpresse wird das Produkt von der Säure befreit, getrocknet und gepulvert. Die Methylen-Harnstoff-Gallussäure bildet ein hellgraues Pulver von intensiv bitterem Geschmack, das in Alkohol mäßig löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Mit Wismut verbindet es sich zu basischen Wismutsalzen, welche therapeutische Verwendung finden sollen, insbesondere als Wundstreupulver, indem sie den Heilungsprozeß selbst größerer Wundflächen günstig beeinflussen sollen. (D. R. P. 171788, Zus. zum Pat. 160273 vom 6. November 1903. *Dr. A. Voswinkel*, Berlin.)

Aromatische Sulfinsäuren.

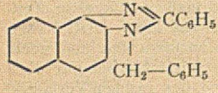
Die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe wurden bisher technisch aus den Aminen gewonnen, indem diese in ihre Diazoverbindungen übergeführt und letztere in Gegenwart von viel schwefliger Säure unter dem Einfluß von Kontaktsubstanzen in Sulfinsäuren verwandelt werden. Es wurde nun gefunden, daß man mittels Aluminiumchlorids aus allen denjenigen aromatischen Substanzen, die der *Friedel-Crafts*chen Reaktion zugänglich sind[3]), leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute die zugehörigen Sulfinsäuren gewinnen kann, wenn man in die aromatische Substanz, event. unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels, Aluminiumchlorid einträgt, die Umsetzung mit Schwefligsäure-

[1]) Chem.-Ztg. 1905. 825. [2]) Chem.-Ztg. 1905, S. 514.
[3]) Vergl. Ann. Chim. Phys. 1888, Bd. 14. S. 442.

anhydrid, ohne zu erwärmen, durch Einleiten von etwas Salzsäuregas in Gang bringt, die Reaktionsmasse nach Beendigung der Umsetzung in Wasser eingießt und die gebildete Aluminiumchloridverbindung der Sulfinsäure mit geeigneten alkalischen Mitteln, wie z. B. Natronlauge, unter Erwärmen zerlegt. Aus der alkalischen Lösung erhält man dann durch Zusatz von Mineralsäuren die entsprechende Sulfinsäure in fast reinem Zustande. (D. R. P. 171789 vom 16. Sept. 1905, *Knoll & Co.*, Ludwigshafen a. Rh.)

Darstellung von Oxynaphthobenzaldehydinsulfosäure und Derivaten derselben.

Nach *Hinsberg* und *Kohler*[1]) vereinigen sich unter gewissen Bedingungen 1,2-Naphthylendiamin mit 2 Mol. Benzaldehyd zu dem sogen. Naphthobenzaldehydin:



Verwendet man bei dieser Reaktion die Oxysulfosäuren des 1,2-Naphthylendiamins, d. h. die Diamidonaphtholsulfosäuren, welche durch Reduktion der Azofarbstoffe der Amidonaphtholsulfosäure erhalten werden, so verläuft die Reaktion mit Aldehyden äußerst glatt und schon in wässriger Lösung. Beispielsweise werden 25,4 kg 1,2-Diamido-5-naphthol-7-sulfosäure in wässriger Suspension mit 21,2 kg Benzaldehyd gekocht, bis alle Diamidosäure verschwunden ist. Die neue 5-Oxynaphthobenzaldehydin-7-sulfosäure scheidet sich vollständig ab; sie bildet ein in Alkalien leicht lösliches gelbes Pulver. Die Natronsalzlösung gibt mit Chlorcalcium eine charakteristische braungelbe Färbung. Ersetzt man in obigem Beispiel die Menge Benzaldehyd durch 24,2 kg *m*-Amidobenzaldehyd, so erhält man in analoger Weise die 5-Oxynaphthodiamidobenzaldehydin-7-sulfosäure, welche in Wasser schwer löslich ist und mittels salpetriger Säure in eine Tetrazoverbindung übergeführt werden kann. (Franz. Pat. 361 393 vom 18. April 1905. *Leopold Cassella & Co.*)

Salzartige Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten.

Trägt man frisch gefälltes Kupferoxyd in die wässerigen Lösungen der gemäß D. R. P. 129031[2]), 132322[3]) und 133587[4]) erhältlichen Alkalisalze von Eiweißspaltungsprodukten ein, so löst sich das Kupferhydroxyd auf und die Lösung enthält eine Verbindung des Eiweißspaltungsproduktes mit dem Kupfer, die in ihren Eigenschaften mit jener des Hauptpatents Nr. 170434 übereinstimmt. An Stelle des frisch gefällten Kupferhydroxydes kann auch das technische, trockene Kupferoxydhydrat mit dem gleichen Erfolge verwendet werden. Ebenso kann man Kupfercarbonat benutzen, das man durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Soda erhält. Am besten verwendet man frisch gefälltes Kupfercarbonat. (D. R. P. 171936, 171937 und 171938, Zus.-Pat. zu D. R. P. 170434 vom 19. Juli 1901. *Kalle & Co., Akt.-Ges.*, Biebrich a. Rh.)

In verdünnten Alkalilaugen leicht lösliches Produkt aus Birkenholzteer.

Ebenso, wie nach dem Hauptpatent 163 446[5]) der Buchenholzteer, liefert auch der Birkenholzteer bei Behandlung mit Luft oder Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme ein festes, in verdünnten Alkalilaugen leicht lösliches Produkt, welches zu denselben Zwecken verwendbar ist wie das des Hauptpatents. Außerdem destillieren leicht kondensierbare, wässerige und ölartige Körper in größerer Menge ab. Das hierbei erhaltene Destillat besteht aus zwei übereinander stehenden Schichten, einer öligen und einer wässerigen, die leicht zu trennen sind. Auch der ölige Teil dieser Destillate ist mancher Verwendung fähig, zu medizinischen und technischen Zwecken, als Riechstoff, zu Insektenschutzmitteln usw. (D. R. P. 171 379 vom 15. Januar 1904; Zus. zu Pat. 163 446. *Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger*, Flörsheim a. M.)

Darstellung von Kampfer aus Terpenen.

Der Prozeß zur Umwandlung der Terpene in Kampfer besteht im wesentlichen in der Entwässerung, oder Säureeinwirkung und in der Rückbildung in (seiner Struktur nach) verändertes Terpen. Das Entwässern der Terpene erfolgt weniger gut durch Destillation, glatter durch Behandlung mit Calciumcarbid. Das getrocknete Terpen wird dann mit gut getrocknetem Salzsäuregas inBerührung gebracht, wie es sich bequem unter Benutzung eines Solvay-Absorbers durchführen läßt. Die Reaktion, d. h. Anlagerung der Salzsäure an Terpen ist wesentlich exothermisch, indem auf das Molekulargewicht 80 Kal. Wärme entwickelt werden. Man kühlt daher in geeigneter Weise und führt zweckmäßig die Reaktion bei 30° C. durch, wobei nahezu quantitative Ausbeuten erhalten werden; das ausgeschiedene feste Terpenchlorhydrat wird abgeschleudert und so von flüssigen, weniger wertvollen Bestandteilen getrennt. Die Kampfenation, d. h. Abtrennung der Salzsäure in Form eines Chlorides und Wasser wird durch Einwirkung von Metallen und eines Oxydationsmittels auf das Terpenchlorhydrat bewerkstelligt. So wählt man z. B. auf 2 Mol. = 344 T. Terpenchlorhydrat 65 T. Zink und 169 T. Baryumdioxyd oder auch auf 172 des Chlorhydrates 23 T. Natrium und 84,5 T. Baryumdioxyd. Die so erhaltenen Kampfene werden bei 80° C. mit Wasser gewaschen, dadurch von Nebenprodukten befreit und, sobald der Erstarrungspunkt 45° beträgt, der Oxydation unterworfen. Unter Verwendung von molekularem Sauerstoff vollzieht sich dieselbe träge unter bedeutendem Wärmeverbrauch. Man arbeitet deshalb besser mit anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Chromsäure, Peroxyden oder Persalzen, ferner mit Mischungen von Chromsalzen mit Mineralsäure usw., welche den Sauerstoff in Form von Ozon liefern (O_3). Unter der Einwirkung des aktiven Sauerstoffes wird zunächst Kampfenozonid, unter dem Einfluß von Wasser daraus durch Austritt einer Molekel Sauerstoff das Campholid (Lacton: $C_{10}H_{16}O_2$) und durch weiteren Verlust eines O schließlich Kampfer gewonnen ($C_{10}H_{16}O$). Durch Filtration und Raffination (Destillation) wird derselbe rein erhalten. (Franz. Pat. 361 333 vom 6. April 1905. *O. L. A. Dubosc*, Frankreich.)

Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $C_{13}H_{22}O_2$.

Bei der Einwirkung von konzentrierten Säuren auf Pseudojonon in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur entstehen, wenn die Einwirkung nicht bis zur vollständigen Umwandlung des Pseudojonons in Jonon fortgesetzt wird, nicht nur Jonon, Kohlenwasserstoffe und Harze, sondern auch gewisse andere Körper, deren Destillationstemperatur höher liegt als diejenige der Kohlenwasserstoffe, des Jonons oder des Pseudojonons. Es wurde nun gefunden, daß dieser höher siedende Anteil in der Hauptsache aus zwei Körpern der gleichen chemischen Formel $C_{13}H_{22}O_2$ besteht und daß es sich bei dem einen um Pseudojononhydrat und bei dem anderen um einen neuen Körper handelt, der anscheinend mit dem bereits von *Tiemann* vermuteten zyklischen Zwischenprodukt identisch ist. Es wurde ferner gefunden, daß diese Körper sich ziemlich leicht trennen lassen, indem Pseudojononhydrat sich in Alkalisulfitlösungen leicht löst, der neue Körper darin unlöslich ist. Die weitere Reinigung geschieht mittels Wasserdampfdestillation. Der neue Körper stellt ein ziemlich dickflüssiges Öl dar, dessen spezifisches Gewicht nahezu 1 beträgt; er siedet unter 10,5 mm Druck bei etwa 169°. Das Öl erstarrt nach einiger Zeit zu Kristallen, die mit Petroleumäther gewaschen und getrocknet bei etwa 80° schmelzen. Sowohl der neue Körper als auch Pseudojononhydrat dient als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Riechstoffen. (D. R. P. 172 653 vom 5. Mai 1904. *P. Coulin*, Genf.)

[1]) D. chem. Ges. Ber. 1896. Bd. 29, S. 1502.
[2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 235.
[3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 611.
[4]) Chem.-Ztg. 1902, S. 810.
[5]) Chem. Ztg. 1905, S. 1191.

Darstellung von Benzanthronchinolinen.

Schon gebracht nach dem franz. Pat. 349531[1]). (D. R. P. 171939 vom 26. März 1904. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

Salicylsäurementhylester.

Schon gebracht nach dem franz. Pat. 358948[2]). (D. R. P. 171453 vom 20. April 1905. *Dr. B. Bibus* und *Dr. R. Scheuble*, Wien.)

19. Gärungsgewerbe.

Über die Proteinstoffe in der Gerste im selbigen Korne und während der Maischungsprozesse.

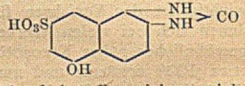
H. Schjerning.

Verf. teilt die Abhandlung in 3 Teile: 1. Die Bildung und Umbildung der Proteinstoffe während der Entwicklung, des Reifens und der Lagerung der Gerste. 2. Die Umbildung der Proteinstoffe während des Mälzens und der Lagerung des Malzes. 3. Die Umbildung der Proteinstoffe während derjenigen Reihe von Prozessen, die während der Zubereitung der Würze und ihrer weiteren Verarbeitung zum fertigen Biere stattfindet. Als Hauptergebnisse sollen die folgenden erwähnt werden: a) Des verhältnismäßigen großen Fehlers (ungefähr 1 Proz. Protein) wegen, mit welchem man rechnen muß, wenn es sich darum handelt, den Prozentgehalt an Proteinstoffen bei einer Gerstensaat oder einer Partie Gerste zu bestimmen, kann es als irreführend betrachtet werden, diese Größe (Proz. Protein) als Wertfaktor zu benutzen — wie es *Haase* vorgeschlagen hat —, wenn man den Wert der Gerste als Malzware beurteilen will. Ferner verliert die ganze Grundlage der Stickstoff-Bonitirungssysteme an Wert dabei, daß die Arbeitsmethoden zum Mälzen und Brauen sehr verschieden sind. b) Gerste, die eine kurzdauernde Entwicklungs- und Reifungsperiode gehabt hat, erleidet beim Überreifen schneller einen Trockenstoffverlust, als Gerste, die eine lange dauernde Entwicklungsperiode hinter sich hat. Ferner scheint es, als ob die Größe der Körner in einem gewissen Grade von der Dauer der Entwicklungsperiode abhängig sei, natürlicherweise jedoch innerhalb derselben Art und Varietät. c) Die Gerste ist völlig reif geworden, wenn die Umbildung der löslichen Kohlenhydrate in unlösliche und die Umbildung von den löslichen Proteinstoffen in unlösliche aufgehört hat oder ihr Maximum erreicht hat. d) Wenn die Entwicklung des Gerstenkornes — von Grünreife bis Gelbreife — während einer anormalen Entwicklungsperiode vor sich geht, herrscht Gleichgewicht zwischen in einer gewissen Zeit zugeführten Stickstoffmenge und derjenigen in derselben Zeit in unlöslichen Verbindungen umgebildeten Stickstoffmenge. Dagegen geschieht die Umbildung der löslichen Stickstoffverbindungen in unlösliche schneller als die Zuführung vom Stickstoffe zur Pflanze, wenn die Entwicklungsperiode kurz gewesen ist, langsamer aber, wenn sie lang gewesen ist. e) Während des Reifens des Gerstenkornes besitzt die Witterung einen recht deutlichen Einfluß auf das quantitative Auftreten und die Umsatzverhältnisse der stickstoffhaltigen Stoffe. f) Die Kondensation der Amin-Amidverbindungen zu löslichen Proteinstoffen geschieht mit größerer Intensität während einer kurzen Entwickelungsperiode und dieser Prozeß ist ungefähr im Gleichgewicht mit den weiter zugeführten Stickstoffmengen, sobald das Gelbreifungsstadium erreicht ist. g) Es muß angenommen werden, daß die Propeptone nicht als Zwischenglied bei der Kondensation der Amin-Amidverbindungen zu Proteinindividuen höherer Ordnung auftreten. h) Wenn eine Gerstensaat größere Mengen von Propeptonen enthält, so deutet dies darauf, daß die Gerste unter ungünstigen Ernteverhältnissen geerntet ist. i) Es tritt kein Trockenstoffverlust (Respirationsverlust) beim Lagern der Gerste ein, wenn dasselbe nur unter passenden Verhältnissen vor sich geht und die Gerstenprobe eine passende Reife bei der Abmähung besessen hat. k) Während des Reifens wird das Gerstenkorn, in Beziehung auf die stickstoffhaltigen Stoffe, ein gewisses Gleichgewichtsverhältnis anstreben und wenn dasselbe bei der Abmähung des Getreides erreicht ist, wird es nicht während der Lagerung abgebrochen, jedoch mit Ausnahme der Albumine I und II. l) Im Verhältnisse des Trockenstoffes wird die Menge des Albumins I in höherem oder geringerem Grade abnehmen, je nach dem Reifungsgrad, den man die Gerste erreichen läßt, während die Mengen von Albumin II, unlöslichem Stickstoff, gesamtem Stickstoff und den im Wasser unlöslichen sauren Verbindungen unter denselben Verhältnissen abnehmen werden. m) Bei einer frühen Abmähung des Getreides wird man keine stickstoffärmere Ernte als bei einer späteren Abmähung erreichen. n) Die Artvarietät oder der Typus werde nicht Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Gerstentrockenstoffes bedingen oder hervorrufen, besonders was die verschiedenen Gruppen stickstoffhaltiger Stoffe, die Asche und die im Wasser löslichen sauren Verbindungen anbelangt. o) Die kulturelle Beschaffenheit des Erdbodens und die klimatischen Verhältnisse üben einen sichtlichen Einfluß aus auf den Aschengehalt des Gerstentrockenstoffes und teilweise zugleich auf den Gesamtstickstoffgehalt und den Amino-Amidsticksoff, aber nur sehr wenig auf die übrigen Gruppen von stickstoffhaltigen Stoffen. Schließlich bemerkt Verf., daß die Veredlungsarbeit als aus zwei voneinander ganz unabhängigen Gliedern zusammengesetzt betrachtet werden muß, und zwar die botanische und die agrikulturchemische Arbeit. (Overs. over Vidensk. Selsk. Forhandl. 1906, Bd. 6, S. 211.) *h*

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Darstellung von 1,2-Naphthylenharnstoffoxysulfosäuren und von Azofarbstoffen daraus.

Durch Einwirkung von Phosgen auf 1,2-Naphthylendiamin unter Druck erhielt *Hartmann*[3]) Naphthylharnstoff. Bei gleicher Behandlung der 1,2-Diamidonaphtholsulfosäuren in wässeriger Lösung entstehen 1,2-Naphthylenharnstoffoxysulfosäuren, welche leicht mit Diazoverbindungen zu wertvollen Azofarbstoffen kombiniert werden können. Das Verfahren wird an folgendem Beispiel erläutert: 25,4 kg 1,2-Diamido-5-naphthol-7-sulfosäure (erhalten durch Reduktion der Azofarbstoffe aus 2,5,7-Amidonaphtholsulfosäure) werden in 400 l Wasser mittels 50 kg Natriumacetat gelöst und durch Einleiten von Phosgen in das gewünschte Harnstoffderivat übergeführt. Die neue Säure:



scheidet sich als Natriumsalz in farblosen glänzenden Täfelchen ab, welche in Wasser leicht löslich sind und durch Säure als farbloses, kristallinisches Pulver gefällt werden. Die alkalischen Lösungen der Säure fluoreszieren intensiv blauviolett. Die mit Diazo- und Tetrazokörpern hergestellten Azofarbstoffe zeichnen sich durch sehr klare Nuance, Säureechtheit und starke Affinität zur Baumwollfaser aus. Die mittels einfacher Basen der Benzolreihe, z. B. Anilin, Amidophenoläther usw., hergestellten Azofarbstoffee zeigen scharlachrote Nuancen, α-Naphthylamin und dessen Sulfosäuren, Amidoazobenzol usw. violette Töne, während Benzidin usw. blaurote bis blaue Farbstoffe liefert; die Herstellung dieser Azofarbstoffe erfolgt in üblicher Weise. Der z. B. aus 10,7 kg *o*-Toluidin nach der Diazotierung und alkalischen Kupplung mit 30,2 kg 1,2-Naphthylenharnstoff-5-oxy-7-sulfosäure erhaltene Farbstoff scheidet sich in kleinen Kristallen ab. (Franz. Pat. 361335 vom 6. April 1905. *L. Cassella & Co.*)

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 696.
[2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 277.
[3]) D. chem. Ges. Ber. 1890, S. 1048.

Blaue Schwefelfarbstoffe.

Durch gemeinsame Oxydation von *p*-Aminophenol und den Monoalkylderivaten des *o*-Chloranilins entstehen in guter Ausbeute neue, ziemlich beständige Indophenole. Es wurde nun gefunden, daß diese Indophenole, oder besser noch die daraus durch Reduktion darstellbaren Diphenylaminderivate beim Schmelzen mit Alkalipolysulfiden in neue wertvolle blaue Schwefelfarbstoffe übergeführt werden, welche chlorfrei sind. Es tritt also während der Schwefelschmelze das Chloratom mit dem Polysulfid in Reaktion und wird wahrscheinlich durch die SH-Gruppe ersetzt. Die Farbstoffe sind hervorragend waschecht. (D. R. P. 172079 vom 24. August 1905. *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*, Frankfurt a. M.)

Blaue Farbstoffe der Chinolingruppe.

Durch Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen oder auf Gemenge der Halogenalkylate von Chinaldin- und Chinolinbasen entstehen bekanntlich rote Farbstoffe, welche in jüngster Zeit als Sensibilisatoren in der Photographie Bedeutung erlangt haben. Es wurde nun gefunden, daß man prächtige blaue Farbstoffe erhält, wenn man Alkalien in Gegenwart von Formaldehyd oder von formaldehydgebenden Substanzen (Methylal, Äthylal) auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen oder auf Gemenge von Halogenalkylaten von Chinaldin- und Chinolinbasen wirken läßt. Man kann sowohl in alkoholischer als auch in wässeriger Lösung arbeiten oder auch andere Lösungsmittel, z. B. Pyridin, verwenden. Die erhaltenen Farbstoffe verleihen den Halogensilberemulsionen den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen rotes Licht. (D.R.P. 172118 v. 29. Juli 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.)

Chlorsubstituierte Chinizarine.

Es hat sich gezeigt, daß durch Kondensation von Hydrochinon mit solchen Chlorphthalsäuren, welche nicht mehr als 1 Atom Chlor in *o*-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, anscheinend auf andere Weise nicht darstellbare, im Stickstoffkern substituierte Chinizarinderivate sehr leicht erhalten werden. Besonders brauchbar haben sich die 4,5-Dichlorphthalsäure und die 3-Chlorphthalsäure erwiesen, während es nicht möglich war, Tetrachlorphthalsäure und 3,6-Dichlorphthalsäure in der entsprechenden Weise zu kondensieren. Die neuen Derivate sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen. (D. R. P. 172105 vom 5. Juni 1904. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.)

Verfahren zur Gewinnung hochkonzentrierter Indigopasten.

Die Gewinnung von feinst verteiltem Indigo in feuchtem Zustande erfolgt mittels Kohlehydraten, wie z. B. Kandiszucker, Invertzucker, Sirup, Melasse, Glykose usw. Das Präparat ist sehr haltbar und erfordert keine Konservierungsmittel, wie Ätznatron oder Kalk. Praktisch verfährt man folgendermaßen: Indigopaste wird mit Sirup, Glykose usw. innig vermischt und dann eingedickt, bis eine dicke Paste oder auch feste Masse erzielt ist. Verwendet man z. B. 500 T. Melasse auf 800 T. Indigo, so erhält man bequem 50—60 Proz. Indigopaste, welche direkt gebrauchsfähig ist. Für gewisse Fälle kann die Haltbarkeit solcher Pasten noch durch Zusätze von Ameisensäure, Butter-, Phosphor- oder Salicylsäure erhöht werden. Natürlich ist das Verfahren auch für die Homolgen des Indigo (*o*-Tolylindigo), Chlor- und Bromindigo, brauchbar. (Franz. Pat. 361357 vom 12. April 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.*)

Darstellung von roten lichtechten Lacken.

Der Azofarbstoff aus Diazo-*p*-chloranilin und R-Salz eignet sich vorzüglich für die Darstellung von Lacken, während die Farbstoffe aus *m*- oder *o*-Chloranilin wenig brauchbar sind. Beispielsweise werden 5 kg des oben genannten Farbstoffes in 500 l Wasser gelöst, mit 100 kg fein gepulvertem Baryumsulfat und dann mit 75 kg Chlorbaryum in 150 l Wasser versetzt. Der gefällte Lack wird filtriert, gewaschen und bei 60° getrocknet; er besitzt lebhafte, ponceaurote Nuance. Einen Lack mit etwas blaustichigem Ton erzielt man unter Verwendung von Tonerdesulfat als Fällungsmittel. (Franz. Pat. 361313 vom 31. März 1905. *L. Cassella & Co.*)

Urethane der Polynitroaminoanthrachinone. Bereits gebracht nach dem I. Zusatz zu franz. Pat. 355326[1]). (D. R. P. 171588 vom 16. August 1904. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*, Elberfeld.)

Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Vergl. D. R. P. 168301[2]). (V. St. Amer. Pat. 823294 vom 12. Juni 1906. *K. Schirmacher*, Höchst a. M., übertragen auf die *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.)

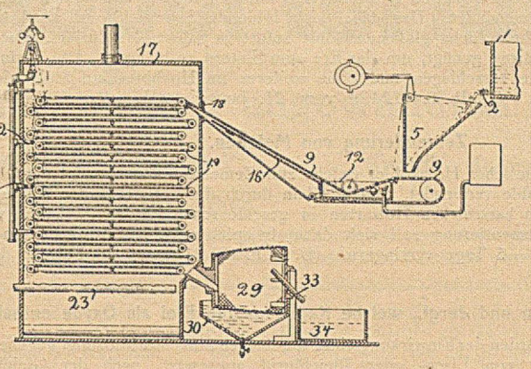
24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

Erzeugung von Blauholzschwarz auf Seide.

Um eine blauschwarz gefärbte Seide mit 20—25 Proz. Übergewicht zu erzeugen, wird die abgekochte (entbastete) Seide in ein kaltes Chlorzinnbad von 20° Bé. eingebracht und 1 Std. darin belassen, dann gewaschen und in ein Bad von phosphorsaurem Natron von 5° Bé. und 60° Wärme eingelegt, nach einer Stunde herausgenommen, gewaschen, hiernach wieder 1 Std. lang in ein kaltes Chlorzinnbad von 28° Bé. eingebracht, nach dem Waschen 1 Std. lang in dem Bad von phosphorsaurem Natron von gleicher Stärke und Temperatur wie oben umgezogen und dann nach dem Waschen in ein auf 30° erwärmtes Bad von 10 kg Essigsäure auf 100 kg Seide eingebracht. Hiernach wird die Seide in einem Bad von holzessigsaurem Eisenoxydul von 4° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur 1 Std. lang umgezogen, dann abgerungen und $^1/_2$—3 Std. in Tücher eingewickelt liegen gelassen. Je länger man die Seide liegen läßt, desto blauer wird das Schwarz. Die Seide wird dann gewaschen und nun 2 Std. lang in einem Bade behandelt, das 75 Proz. (gerechnet auf das Seidengewicht) Gambir, 50 Proz. Gelbholzextrakt und 35 Proz. Blauholzextrakt (flüssig) enthält und auf 65° erwärmt ist. Aus diesem Bad gelangt die Seide nach dem Waschen in ein auf 40° erwärmtes Bad von 30 Proz. Blauholzextrakt und 45 Proz. Seife. Dieses Bad wird langsam erwärmt, bis der gewünschte Blauton erreicht ist. Dann wird die Seide gewaschen und mit 1 Proz. kristallisierter Zitronensäure und 1 Proz. Olivenöl aviviert. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die erzielte Blaufärbung bei hoher Beschwerung der Seide vollkommen gleichmäßig ist. (D.R.P. 171864 v. 17. März 1904. *J. Knup*, Paterson, V. St. A.)

Herstellung von Bleiweiß.

Es ist bereits bekannt, metallisches Blei in Form von Bleifasern der Wirkung ätzender Gase auszusetzen. Die Bleifasern werden erhalten, indem man geschmolzenes Blei durch feine Öffnungen preßt. Nach vorliegender Erfindung werden diese Bleifasern auf einem aus einem endlosen Band bestehenden, mit gleichförmiger Geschwindigkeit sich bewegenden Träger der Ätzkammer unmittelbar zugeführt, so daß die lose aufeinander geschichteten Bleifasern in ihrer lockeren Lage erhalten und alle Stellen gleichmäßig der Wirkung der ätzenden Gase ausgesetzt werden. Die Abbildung zeigt einen senkrechten Schnitt durch die verwendete Vorrichtung. In dem Behälter *1* befindet sich geschmolzenes Blei. Beim Austreten durch das mit feinen Öffnungen versehene Mundstück *2* wird es in Fasern verwandelt, die in den schwingenden Trichter *5* fallen und von hier auf das über Rollen geführte Förderband *9* gelangen, welches mit Drahtgaze bedeckt ist. Das Förderband *9* mit den Bleifasern läuft zunächst durch einen, eine Mischung von Essigsäure und Wasser enthaltenden Kasten *12*. Die nach dem Verlassen dieses Kastens abtropfende Säuremischung fließt über die geneigte Fläche *16* in den Säurebehälter *12* zurück. Die Bleifasern gelangen sodann auf dem Förderband *9* durch einen biegsamen Vorhang *18* in die Ätzkammer *17*. In dieser sind eine Reihe endloser Förderbänder *19* übereinander und mit den Enden versetzt angeordnet, welche von den Bleifasern nacheinander passiert werden. Quer durch die Kammer *17* erstrecken sich Rohre *22*, aus welchen säurehaltiges Wasser auf die Bleifasern gespritzt wird. Durch das gelochte Rohr *23* wird Dampf und Kohlensäure in die Kammer eingeleitet. Die so behandelten Bleifasern treten beim Verlassen der Kammer *17* in eine sich drehende Waschtrommel *29*, in welcher das in Bleiweiß umgewandelte Blei von dem unverändert gebliebenen Blei getrennt wird. Ersteres gelangt durch die Maschen der Waschtrommel in den Behälter *30*, letzteres durch die Rinne *33* in den Behälter *34*. (D. R. P. 169376 vom 14. September 1902. *Union Lead & Oil Company*, New York.)



26. Metalle.

Mineralienproduktion Mexikos 1904/05.

Für das Fiskaljahr 1904/05 berechnet die mexikanische Regierung die Edelmetallproduktion auf 14429223,45 Doll. Gold, zu 205 Proz. mit 29579908,07 Doll. Silberwert, und auf 79125118,82 Doll. Silber, zusammen 108705026,89 Doll. gegen 11500000 Doll. Gold mit 25600000 Doll. Silberwert und 82377000 Doll. Silber, zusammen 107977000 Doll. Im Vergleiche mit dem Fiskaljahr 1903/04 ergibt sich bei Silber ein Weniger von 3 Mill. Doll. und bei Gold ein Mehr von 3 Mill. Doll. Im Staate Mexiko hat die Silbermine »Dos Estrellas« die Minen von »El Oro« und »Esperanza« noch überflügelt. Die Minen von Pachuca haben eine reguläre Ausbeute ergeben. Guanajuato, durch amerikanisches Kapital gefördert, scheint sich aus der Jahrzehnte langen Ruhe zu erheben, wie sich auch in Oaxaca eine lebhaftere Minentätigkeit zu entfalten scheint. Die Bleiproduktion bleibt ziemlich stabil — die Ausfuhr betrug im Fiskaljahr 1904/05 97576 t —, während die Kupferproduktion stetig steigt und im Jahre 1904/05 eine Ausfuhr von 137743 t gegen 80256 t im Jahre 1902/03 ergab, da immer neue Minen erschlossen werden und die bestehenden nach wie vor eine gute Ausbeute oder eine erhöhte Produktion aufweisen; speziell hat sich die *Cananea Copper Comp.*, Cananea, sehr entwickelt. In der Nähe dieser Minen wird auch ein molybdänsaures Blei, wie solches die Japaner zur Herstellung des Sprengstoffes Shimose verwenden, ausgebeutet; dasselbe wird in zersetztem Syenit angetroffen. (Bericht des Kais. Konsulats in Mexiko.) *r*

Kobalterz in Kanada.

Bedeutende Kobaltlager sind in Kanada gefunden und in Angriff genommen worden. Sie liegen etwa 180 km nördlich von der Station North Bay der kanadischen Pacificbahn. Die Entdeckungen beschränken sich vorläufig auf ein Gebiet von ungefähr 3 englischen Quadratmeilen, indessen sind auch außerhalb dieses Gebiets, namentlich nach dem Norden hin, Funde gemacht worden, die auf das Vorhandensein ähnlicher Vorkommen schließen lassen. Das Erz ist das reichste, das bis jetzt in Kanada gefunden worden ist. Die Förderung für das erste Vierteljahr 1905 betrug insgesamt 354 t im Gesamtwerte von 293552 Doll., was einen Durchschnittswert von 829 Doll. für 1 t ergibt. Der Gesamtwert der Förderung für das zweite Vierteljahr betrug 537 t mit einem Durchschnittswerte von 734 Doll. für 1 t. Die Durchschnittsanalyse des Erzes ergibt einen Gehalt von 4—5 Proz. Silber, 6—8 Proz. Kobalt, 3—4 Proz. Nickel und 30—35 Proz. Arsen. Ungefähr 20 Minen arbeiten augenblicklich in dem Revier, von denen die wichtigsten die Timmons-, La Rose-, Trethwey-, Nipissing-, Mc Kinley- und Darragh-Minen sind. Das Erz tritt in Form von schmalen Gängen und Adern auf, deren Mächtigkeit zwischen 3 und 30 Zoll schwankt. Dasselbe ist in dem eruptiven Gestein eingeschlossen, ist aber so konzentriert, daß es nicht weiter aufbereitet zu werden braucht; es wird einfach in Säcke verpackt, so wie es gewonnen wird, und in diesem Zustande verschickt. Die Raffinierung scheint jedoch erhebliche Schwierigkeiten zu machen; bis vor kurzem wurde alles Erz nach New York verschickt, wo es noch der weiteren Verarbeitung harrt. Neuerdings hat die Canadian Copper Company in Sudbury Schmelzwerke für die Verarbeitung der Erze errichtet mit einem Kostenaufwande von 100000 Doll.; in diesen wird das Arsen ausgetrieben, das Silber gewonnen und die übrigen Metalle in eine »Matte« verarbeitet, woraus dann weiter in den Hüttenwerken von Orford (England) die einzelnen Metalle gewonnen werden. Auch hat sich eine andere Gesellschaft bereit erklärt, unter gewissen Bedingungen Schmelzwerke für Kobalt zu errichten. Ähnlich wie in Yukon in den Jahren 1897 und 1898 erwartet man im Sommer 1906 einen gewaltigen Zuzug von Prospektoren aus aller Herren Länder, und es ist sehr wahrscheinlich, daß fernere Endeckungen und Aufschließungen von Erzlagerstätten weit über das bisher entdeckte Gebiet hinaus gemacht werden. Es wird aus zuverlässiger Quelle berichtet, daß das Revier, so weit es bis jetzt aufgeschlossen ist, Erz im Werte von 20 Mill. Doll. produzieren kann. (Nachr. f. Handel u. Industrie 1906, Nr. 59, S. 3.)

Schwefelung von oxydischen Erzen, insbesondere von Nickel- und Kobalterzen.

Die Schwefelung der neukaledonischen Nickel- und Kobalterze, welche erforderlich ist, um sie auf Stein verschmelzen zu können, war bisher sehr umständlich und kostspielig, besonders weil vorheriges Brikettieren mit Schwefel und Flußmitteln erforderlich war. Nach vorliegender Erfindung werden die Erze mit dem Schwefel und den sonstigen Zuschlägen und etwas pulverförmiger Kohle gut gemischt und in einem Konverter auf

[1]) Chem.-Ztg. 1906, S. 642.

[2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 225.

glühenden Brennstoff oder glühendes Erz gebracht, während gleichzeitig Gebläseluft hindurchgeleitet wird. Durch den glühenden Brennstoff wird die Beschickung so erhitzt, daß der Schwefel in Reaktion tritt und sich mit den im Erz enthaltenen Metallen zu Schwefelmetallen verbindet. Das dabei sich bildende Schwefeldioxyd wird durch die in der Mischung befindliche glühende Kohle sofort zu Schwefel reduziert. Die frei werdende Reaktionswärme genügt, um das Erz zum Sintern zu bringen. Die gesinterte Masse kann in Stücke zerschlagen und ohne weiteres im Hochofen auf Stein niedergeschmolzen werden. (D. R. P. 172128 vom 21. Januar 1905. *Dr. J. Savelsberg,* Papenburg a. Ems.)

Zementierung von Metallen.

Statt der gewöhnlichen Holzkohle, welche zum Zementieren verwendet wird, wird hier diejenige Holzkohle verwendet, welche allein durch das Verkohlen der Rinde von Fichten und ähnlichen harzreichen Holzarten in geschlossenen Retorten erhalten wird. Die Zeitdauer der Zementierung soll sich dabei beispielsweise bei Panzerplatten von 15—20 Tagen auf 4—5 Tage verringern. (D. R. P. 171837 vom 26. Februar 1903. *C. Lamargese,* Rom.)

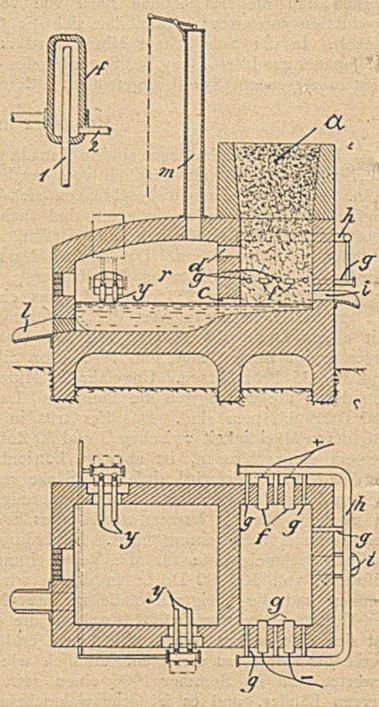
Auslaugen von Erzen und dergl., welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten.

Die Rohstoffe werden der Einwirkung einer wässerigen Zinkchloridlösung, gegebenenfalls unter Zufügung von Eisen- oder Bleichlorid ausgesetzt, nach der Gleichung $CdO + ZnCl_2 + H_2O = CdCl_2 + Zn(OH)_2$. Behandelt man einen gut zerkleinerten, kadmiumoxydhaltigen Rohstoff unter Zufuhr von Wärme mit wässerigem Zinkchlorid, so geht das Kadmiumoxyd als Chlorid in Lösung und kann aus der erhaltenen Lauge in irgend einer Form, z. B. als Sulfid, Carbonat, Hydroxyd oder durch Ausfällung mittels metallischen Zinks als Metall oder in irgend einer anderen Form gewonnen werden. Am vorteilhaftesten ist die Ausfällung des Kadmiums durch metallisches Zink, weil auf diese Weise dieselbe Menge Zinkchlorid, die zur Überführung des Kadmiumoxyds in Kadmiumchlorid erforderlich war, wiedergewonnen wird und zur Auflösung neuer Kadmiumoxydmengen im Kreislauf benutzt werden kann, während das zur Ausfällung des Kadmiums benutzte metallische Zink bei der Wiederverwendung des erhaltenen Zinkchlorids als Lösungsmittel in Form von Zinkoxyd oder -hydroxyd wiedergewonnen wird. Ein Zusatz von Eisen- oder Bleichlorid verstärkt die lösende Wirkung der Zinkchloridlösung. Ist das Kadmium in dem Rohstoff nicht nur als Oxyd, sondern auch als Metall vorhanden, so muß es zunächst in den oxydischen Zustand übergeführt werden. (D.R.P. 171467 v. 8. März 1904. *Dr.-Ing. O. Unger,* Eichenau b. Rosdzin-Schoppinitz, O.-S.)

Fällung von magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlösungen mittels Ätzkalks.

Die Erfindung betrifft die Gewinnung von Zink in Form von Zinkhydroxyd aus mehr oder weniger mit Magnesiumsulfat verunreinigten Zinksulfatlösungen, wie solche z. B. durch Auslaugen von magnesiahaltigen Zinkerzen, Hüttenprodukten, Kiesabbränden und dergl. mit Schwefelsäure erhalten werden. Als Fällmittel diente bisher Ätzalkali, da die Verwendung des billigeren Ätzkalkes infolge der geringen Wasserlöslichkeit des sich bildenden Gipses ausgeschlossen erscheinen mußte. Vorliegende Erfindung ermöglicht die Verwendung von Ätzkalk. Man behandelt eine Zinkmagnesiumsulfatlösung, deren Magnesiumsulfatgehalt den Zinksulfatgehalt nicht oder nur unwesentlich unterschreitet, mit etwa der Hälfte der dem Gesamtsulfatgehalte entsprechenden Menge Ätzkalk bei reichlicher Gegenwart von Wasser. Es wird dabei die Hauptmenge des Zinksulfates in Zinkhydroxyd übergeführt, während der gebildete Gips zum größeren Teile in Lösung geht und die Fällung von Magnesiumhydroxyd nur gering ist. Der Niederschlag von Zinkhydroxyd kann unmittelbar zur Zinkdestillation verwertet werden (D. R. P. 171962 vom 3. September 1905. *Zinkgewinnungsgesellschaft m. b. H.,* Berlin.)

Elektrischer Ofen zur Gewinnung von Kupfer aus seinem Erz.



Mit der Reduktionskammer *a* ist eine Reaktionskammer *r* durch die Kanäle *c* und *d* verbunden. Im unteren Teil der Reduktionskammer gehen die Elektroden *f* wagerecht durch die beiden Seitenwandungen des Ofens. Die Elektroden *f* sind hohl und werden durch einen bei *1* ein- und *2* austretenden Wasserstrahl gekühlt. In derselben Ebene mit den Elektroden münden in den Ofen die Luftdüsen *g*, welche von dem Verteilungsrohr *h* gespeist werden. Eine Öffnung *i* dient zum Ausfluß der auf dem Bade schwimmenden Schlacke. Im Verhältnis, wie das Erz unter der Einwirkung des elektrischen Stromes schmilzt, fließt es in die Reduktionskammer *r*, in welche gleichzeitig durch bewegliche Düsen *y* ein Oxydations- und ein Flußmittel eingeblasen wird. Die Oxydation und Verschlackung der aus dem Bade zu entfernenden Stoffe findet gleichzeitig statt, ohne die Ofenwandungen anzugreifen. Die entweichenden Gase werden gezwungen, durch den Kanal *d* in die Säule frischen Erzes der Reduktionskammer zu streichen. Die von den Gasen mitgerissenen geschmolzenen Metallteilchen werden dabei durch das Erz zurückgehalten, so daß Verluste vermieden werden. Das bis zum gewünschten Grade gereinigte Kupfer wird durch die Öffnung *l* ausgelassen. Sollte in der Reduktionskammer ein Druck entstehen, so entweichen die Gase zum Teil durch den Schornstein *m* direkt ins Freie. Die in der Reaktionskammer *r* gebildete Schlacke kann durch den Kanal *c* frei in die Reduktionskammer übertreten und wirkt dort auf die in der Reduktionskammer befindliche ärmere Schlacke unter Wiedergewinnung eines Teiles des in die Schlacke gegangenen Kupfers. (D. R. P. 171695 vom 5. Juli 1903. *Compagnie du Réacteur Métallurgique,* Paris.)

Darstellung von Kupfer aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen.

Die bisherigen Versuche, totgeröstete oder oxydische Kupfererze direkt auf Schwarzkupfer zu verarbeiten, scheiterten daran, daß eine beträchtliche Menge Kupfer als Silicat verschlackt wurde. Nach vorliegendem Verfahren erfolgt die Reduktion der genannten Kupfererze mittels Kohle und Zuschlägen in der Weise, daß der gewöhnlichen Beschickung noch metallisches Eisen in solcher Menge zugesetzt wird, daß das sich verschlackende Kupfer in demselben Prozesse kontinuierlich und gänzlich wiedergewonnen wird. Da die Atmosphäre im Ofen eine reduzierende ist, so geht das Eisen mit der übrigen Beschickung durch einen großen Teil des Ofens unverändert hindurch. Nicht weit von den Formen gelangen die Massen in Fluß, und zwar ist die Temperatur der Schlackenbildung etwa dieselbe, wie die Schmelztemperatur des zugesetzten Roheisens. Folglich wird in dem Augenblick, wo das Kupferoxyd beginnt, sich in der in der Beschickung enthaltenen Kieselsäure zu Silicat zu lösen, das eben geschmolzene Eisen in Reaktion treten und das Kupfer wieder ausfällen. Mittlerweile sind die Beschickungsteile schon unter die Ebene der Formen in den Tiegel des Ofens gesunken und vor schädlichen Einwirkungen geschützt. (D. R. P. 171880 vom 6. April 1905. *P. Weiller,* Wien, und *A. Weiller,* Triest.)

Neues Verfahren für Kupferguß.

A. Collet setzt dem Kupfer ein Flußmittel zu, das jedoch Geheimnis bleibt, und will dadurch einen dichten Kupferguß herstellen, dessen Leitfähigkeit im Mittel 80 bis 85 Proz. des reinen Kupfers beträgt und der nicht mehr als 0,5 Proz. Unreinigkeit enthält. Das gegossene Kupfer kann kalt bis auf die Dicke einer Messerscheide ausgehämmert werden, kann umgebogen und dann breit geschlagen werden, ohne zu brechen, man kann es warm schmieden, ohne daß es spritzt. (Elektrotechn. Ztschr. 1906, Bd. 27, S. 451, nach Electr. Rev.) *d*

Neues Verfahren zur Bestimmung des Silbergehaltes in Legierungen auf nassem Wege.

F. Altnéder.

Setzt man zu einer Silberlösung, welche etwas freie Salpetersäure und Stärke enthält, tropfenweise Jodkaliumlösung, so fällt Silber als Silberjodid aus; nach Ausfällung des sämtlichen Silbers macht die Salpetersäure Jod frei, welches die Stärke färbt. Verf. löst 1 g Silberlegierung in 10 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht, kocht, setzt 50 ccm Wasser, etwas Stärkelösung und 10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gewicht) zu. Diese Lösung titriert man mit einer Jodkaliumlösung, welche 13,35 g in 1 l enthält und von der 1 ccm = 0,01 g Silber ist. Man stellt die Jodkaliumlösung auf reines Silber ein. Wichtig ist die richtige Menge an Salpetersäure; bei zu wenig Säure tritt die Reaktion zu spät ein, man titriert über, bei zu großen Mengen wird die Jodstärke zerstört. Verf. ermittelte an 87—98-proz. Hüttensilber den Fehler der Methode zu 0,1—0,3 Proz. Die *Gay Lussac*sche Methode ist deshalb wesentlich genauer. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 292.)

Auch die Rhodanmethode ist genauer. *u*

27. Photochemie und Photographie.

Die Photochemie und Photographie auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom.

J. M. Eder hielt einen Vortrag über »*die chemische Natur des latenten Lichtbildes.*« Nach dem Redner läßt sich das Verhalten des latenten Lichtbildes nach dem Fixieren gegen Salpetersäure, Thiosulfat, Cyankalium, Ammoniak usw. am besten durch die Annahme der Bildung von Silbersubbromid erklären. Jodsilber bildet Subjodid, welches durch Thiosulfat in Silber und Jodsilber gespalten wird, während Silbersubbromid nur von Cyankalium, nicht aber von Thiosulfat zu metallischem Silber gespalten wird. Bei orthochromatischen Prozessen finden ähnliche Vorgänge statt, indem durch die Farbensensibilisatoren das Bromsilber zu derselben photochemischen Reaktion — Reduktion zu Subbromid — gezwungen wird, welche dem Bromsilber an und für sich im blauen und violetten Spektralbezirk eigentümlich ist. In der nachfolgenden Diskussion mit *Abegg* und *Namias* bemerkt Redner noch, daß das latente Lichtbild nach dem Fixieren mit Thiosulfat sich immer noch wie ein Silbersubbromid gegen die Reagentien verhält, nach dem Fixieren in Cyankalium aber wie metallisches Silber. Polymerisiertes Bromsilber könne das latente Lichtbild nicht sein, da sich dann die Phänomene der Entwicklung des latenten Lichtbildes nach dem Fixieren nicht erklären lassen. — *A. Ciamician* und *P. Silber* sprachen über die »*hydrolysierende Wirkung des Lichtes.*« Aceton wird in wässeriger Lösung in Essigsäure und Sumpfgas, Methyläthylketon in Äthan und Essigsäure gespalten; zyklische Ketone zeigen ein ähnliches Verhalten; so wird Menthon in Decilsäure $C_{10}H_{20}O_2$ und in einen Aldehyd übergeführt, welcher mit dem Citronellal oder Rhodinal identisch oder isomer sein muß. — *Vojtêch*-Prag sprach über »*Lichtempfindlichkeit des Asphalts.*« Redner hat gefunden, daß Sauerstoff beim Unlöslichwerden des Asphalts im Licht notwendig sei, daß er verbraucht werde und daß photochemische Oxydation die größte Wahrscheinlichkeit besitze. (Nach Referat von *J. M. Eder* in Phot. Korr. 1906, Bd. 43, S. 276.) *f*

Untersuchungen über die Wirkung der Bromalkalien in der Bromsilbergelatine.

B. Homolka.

Verf. hat früher[1]) gefunden, daß der Randschleier bei Trockenplatten dadurch entsteht, daß das Bromalkali infolge einer eigentümlichen Diffusionserscheinung von den Rändern hinweg nach der Mitte wandert. Verf. glaubt, daß diese Wanderung als eine Äußerung des osmotischen Druckes des in der Emulsion gelösten Bromalkalis anzusprechen sei. Überträgt man die für Gase giltigen Gesetze von *Boyle, Gay-Lussac* und *Avogadro* sinngemäß auf Lösungen, so kommt man zu der Erkenntnis, daß Lösungen, welche molekulare Mengen verschiedener Substanzen enthalten, gleichen osmotischen Druck ausüben. Es müssen sich deshalb Bromsilbergelatineemulsionen, welche molekulare Mengen der verschiedenen Alkalibromide enthalten, in Bezug auf Wanderung der Alkalibromide vom Rande nach der Mitte der trocknenden Platten und dadurch bedingte Randschleierbildung gleich verhalten. Es muß indessen berücksichtigt werden, daß jenes Gesetz über den osmotischen Druck nicht allgemeine Geltung besitzt, indem zahlreiche chemische Verbindungen ein durchaus abweichendes Verhalten zeigen, was *Arrhenius* durch die Annahme erklärt, daß in den Lösungen solcher Substanzen der für normales Verhalten erforderliche Zerfall in Einzelmolekeln noch nicht völlig eingetreten ist. Verf. setzte zu je 1 l Silberoxydammoniakemulsion mittlerer Empfindlichkeit 0,01 g-Mol. Bromalkali, so daß je 1 l Emulsion 0,87 g Lithiumbromid, 0,98 g Ammoniumbromid, 1,03 g Natriumbromid, 1,19 g Kaliumbromid, 1,65 g Rubidiumbromid und 2,13 g Cäsiumbromid enthielt. Es ergab sich hierbei die interessante Tatsache, daß die Wanderung des Bromalkalis vom Rande nach der Mitte der trocknenden Platte um so rascher, präziser und vollkommener erfolgt, je größer die Molekel des angewandten Bromalkalis ist. Verf. schließt hieraus daß zur Herstellung randschleierfreier Trockenplatten das Bromalkali mit kleinster Molekel, d. h. das Bromlithium am geeignetsten sein dürfte. (Phot. Korr. 1906, Bd. 43, S. 216.) *f*

[1]) Phot. Korr. 1905, Bd. 42, S. 550.

Verlag der Chemiker-Zeitung Otto v. Halem in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuß in Cöthen (Anhalt).